

NEUE METHODEN ZUR MESSUNG DER ELEKTRONEN-  
DICHTEN IN KRISTALLEN MITTELS RÖNTGENSTRAH-  
LEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER EINPHONO-  
NENSTREUUNG UND DES SEKUNDÄREXTINKTIONS-  
KOEFFIZIENTEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Joachim Urban  
aus Berlin —

1970



NEUE METHODEN ZUR MESSUNG DER ELEKTRONEN-  
DICHTEN IN KRISTALLEN MITTELS RÖNTGENSTRAH-  
LEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER EINPHONO-  
NENSTREUUNG UND DES SEKUNDÄREXTINKTIONS-  
KOEFFIZIENTEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Joachim Urban

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 7. 1970

Tag der Promotion:

1. Bericht: Prof. Dr. R. Hosemann

2. Bericht: Prof. Dr. W. Stein



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                     | Seite |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| Einleitung                                                          | 1     |
| 1. Der Einfluß der Gitterschwingungen auf die gestreute Intensität. | 3     |
| a) Gitterschwingungen in harmonischer Näherung.                     | 3     |
| b) Anwendung auf das Drehkristallverfahren.                         | 10    |
| c) Die Intensitätsfunktion der Gitterschwingungen.                  | 14    |
| d) Der Debye-Faktor.                                                | 33    |
| 2. Die Kristallitgrößenverteilung.                                  | 36    |
| 3. Der Einfluß der Absorption.                                      | 38    |
| a) Einfachbeugung.                                                  | 38    |
| b) Mehrfachbeugung.                                                 | 39    |
| c) Der Sekundärextinktionskoeffizient.                              | 48    |
| 4. Die Reflexprofilsynthese.                                        | 53    |
| a) Experimentelle Anordnung zur Messung des Reflexprofils.          | 53    |
| b) Der Anteil an thermisch-diffuser Streuung.                       | 56    |
| c) Experimentelle Ergebnisse bei NaCl und LiF.                      | 59    |
| 5. Messung der Integralintensität.                                  | 78    |
| a) Beschreibung der Methode.                                        | 78    |
| b) Ergebnisse der Messung bei NaCl.                                 | 81    |
| 6. Der Strukturfaktor und die Elektronendichte im NaCl.             | 85    |
| Zusammenfassung.                                                    | 102   |
| Literaturverzeichnis.                                               | 106   |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## Einleitung

Die Messung absoluter Intensitäten zum Ziele der Bestimmung der Elektronendichte in Kristallen mittels Röntgenbeugung ist auch mit den heutigen hochstabilisierten Röntgengeneratoren (in Strom und Spannung besser als 0.1%) und modernen Zählelektroniken problematisch. Bei einem "powder project" der internationalen kristallographischen Gesellschaft in den Jahren 1965 bis 1969 setzte man sich zum Ziel, die absolute Streuintensität dreier Ni-Pulver-Reflexe auf besser als 1% zu messen. Mehrere unter definierten Bedingungen hergestellte Proben wurden nach verschiedenen Meßmethoden untersucht. Trotz der Fehlerangaben von weniger als 1%, wichen die Ergebnisse um bis zu 10% voneinander ab (vergl. Jennings<sup>1</sup>, Acta Cryst. A25, 217). Die Begründung dafür muß in systematischen Fehlern zu suchen sein, die von der speziellen Meßmethode abhängen. Zu diesen gehören:

1. Unkenntnis des wahren Absorptionskoeffizienten und der Einfluß von Extinktion und Mehrfachbeugung auf ihn.
2. Einfluß der Kristallitgrößenverteilung und -verschwenkung.
3. Ungenaue Korrektur auf thermisch-diffuse Streuung (TDS).
4. Polarisationsfaktor des Monochromators.

Ferner seien zu erwähnen: Wahl des Untergrundes und bei Einkristallen die Anwesenheit eines eventuellen Pulveranteiles in der Kristalloberfläche.

Bei der Elektronendichte muß auch der Abbrucheffekt bei der Fouriertransformation berücksichtigt werden.

Alle diese Effekte sind zum Teil abhängig von den experimentellen Bedingungen. Es ist daher unmöglich, pauschale Korrekturen anzugeben. Anders ist es dagegen, wenn die experimentellen Bedingungen so gewählt werden, daß man diese Korrekturen definiert durchführen kann.

Ein von Bradaczek<sup>2,3</sup> und Hosemann entwickeltes Verfahren zur Eliminierung der thermisch-diffusen Streuung und

Bestimmung des Absorptionskoeffizienten unter gleichzeitiger Ermittlung der Kristallitgrößenverteilung im Zusammenhang mit dem Auswertverfahren von Hosemann und Schoknecht mittels Gaussanalyse zur Berücksichtigung des Abbrucheffektes ermöglicht es, von vielen dieser systematischen Fehler frei zu kommen.

Messungen der Atomformfaktoren von NaCl sind von vielen Autoren durchgeführt worden ( z.B. Bragg<sup>5,6</sup>, James und Bosanquet 1921, 1922, Renninger<sup>7</sup> 1934, Brill<sup>8</sup>, Grimm, Hermann und Peters 1939, Renninger<sup>9</sup> 1952, Witte<sup>10</sup> und Wölfler 1955, Schoknecht<sup>11</sup> 1957, Linkoaho<sup>12</sup> 1968, Göttlicher<sup>13</sup> 1967). Hierbei konnten nur wenige erwähnt werden. Extinktions- und TDS-Korrekturen sind in mehr oder weniger vollkommener Weise von einigen Autoren durchgeführt worden. Trotz zum Teil als sehr klein angegebener Meßfehler, weichen die Ergebnisse stark voneinander ab, sodaß die tatsächlichen Fehler als wesentlich größer anzunehmen sind.

Als Beispiel seien hier die beiden letzten Autoren erwähnt( Linkoaho<sup>12</sup> und Göttlicher<sup>13</sup>). Für den 800 - Reflex geben beide Autoren einen Meßfehler im Strukturfaktor von 1 - 1.5 % an. Die tatsächlichen Abweichungen beider Messungen betragen aber 15% vom Mittelwert aus beiden Messungen. Es sei dazu bemerkt, daß beide Autoren eine TDS-Korrektur durchführten.

Aus diesem Grund wurde das oben angegebene Verfahren, trotz der vielen schon vorliegenden Meßergebnisse, zur neuen Messung von NaCl herangezogen.

Zur Prüfung der Gültigkeit der Methode bei anderen Proben, wurden einige Reflexe von LiF zusätzlich untersucht. Da das Ziel bei der Messung der Strukturfaktoren eine Genauigkeit von besser als 1% ist, kann die hier angewandte Methode als wesentlicher Beitrag dazu betrachtet werden.

Um eine solch hohe Meßgenauigkeit zu erlangen, ist es allerdings notwendig, die Grenzen der Methode zu kennen. Daher bestand die zusätzliche Aufgabe darin, alle Näherungen, die in das Verfahren eingehen, zu diskutieren.

# 1. Der Einfluß der Gitterschwingungen auf die gestreute Intensität.

## a) Gitterschwingungen in harmonischer Näherung.

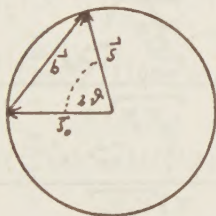
Sei  $\vec{x}(\kappa)$  der Ortsvektor eines Atoms in der Elementarzelle 1 mit der Nummer  $\kappa$  in der Gleichgewichtslage.

$$\vec{x}(\kappa) = \vec{x}(1) + \vec{x}(\kappa) \quad (1.1)$$

Durch die Gitterschwingungen wird das Atom  $(\kappa)$  um den Vektor  $\vec{u}(\kappa)$  aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt. Für die gestreute Röntgenintensität im Abstand R vom Kristall erhält man:

$$\langle I \rangle = \frac{C^2}{R^2} \sum_{\kappa \kappa'} f_{\kappa} f_{\kappa'}^* e^{2\pi i \vec{b}(\vec{x}(\kappa) - \vec{x}(\kappa'))} \langle e^{2\pi i \vec{b}(\vec{u}(\kappa) - \vec{u}(\kappa'))} \rangle \quad (1.2)$$

Hierbei sind:



$$\vec{b} = \vec{s} - \vec{s}_0$$

$$|\vec{b}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$$\vec{b} = \vec{b}_0 + \Delta \vec{b}$$

$f_{\kappa}$ : Atomformfaktor des Atoms  $\kappa$  in der Gitterzelle 1

R: Abstand Kristall-Detektor

C: Faktor, der den Polarisations-, Lorentz-, Thomson-Faktor enthält.

Da der Meßprozeß sich über eine längere Zeit erstreckt, hat man den Erwartungswert zu bilden. Dazu führt man Normalkoordinaten ein (vergl. Maradudin<sup>14</sup> et al.).

$$\vec{u}(\kappa) = \frac{1}{\sqrt{NM_{\kappa}}} \sum_j \vec{e}(\kappa/\vec{k}_j) Q_j(\vec{k}) e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{x}(\kappa)} \quad (1.3)$$

N = Zahl der Elementarzellen

j = Nummer des Zweiges der Normalschwingung

(Sei r die Zahl der Atome in der Elementarzelle, dann existieren 3 akustische Zweige und 3r-3 optische Zweige).

$\vec{e}$  = Polarisationsvektor der Normalschwingung

$Q$  = Normalkoordinate.

$\vec{k}$  = Wellenvektor der Normalschwingungen.

Nach Born<sup>15</sup> und Huang kann man setzen:

$$\begin{aligned} e_{\alpha}(\vec{k}/\vec{k}_j) &= e_{\alpha}^*(\vec{k}/-\vec{k}_j) & \alpha = 1, 2, 3 \\ Q^*(\vec{k}_j) &= Q(-\vec{k}_j) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Für Bravaisgitter ist  $\vec{e}$  reell.

Nach Maradudin<sup>14</sup> et al. gilt:

$$\langle e^{2\pi i \vec{b}(\vec{u}(\vec{k}) - \vec{u}(\vec{k}'))} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \langle 2\pi i \vec{b}(\vec{u}(\vec{k}) - \vec{u}(\vec{k}'))^2 \rangle} \quad (1.5)$$

Durch Einsetzen der Normalkoordinaten erhält man:

$$\begin{aligned} (\vec{b}(\vec{u}(\vec{k}) - \vec{u}(\vec{k}')))^2 &= \sum_{\vec{k}_j, \vec{k}'_j} Q(\vec{k}_j) Q^*(\vec{k}'_j) \\ &\quad \left( \frac{(\vec{b}(\vec{k}/\vec{k}_j))(\vec{b}^*(\vec{k}'/\vec{k}'_j))}{N M_{\vec{k}}} e^{2\pi i (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{x}(1)} \right. \\ &\quad - \frac{(\vec{b}(\vec{k}/\vec{k}_j))(\vec{b}^*(\vec{k}'/\vec{k}'_j))}{N \sqrt{M_{\vec{k}} M_{\vec{k}'}}} e^{2\pi i (\vec{k}\vec{x}(1) - \vec{k}' \cdot \vec{x}(1'))} \\ &\quad - \frac{(\vec{b}(\vec{k}'/\vec{k}'_j))(\vec{b}^*(\vec{k}/\vec{k}_j))}{N \sqrt{M_{\vec{k}} M_{\vec{k}'}}} e^{2\pi i (\vec{k}\vec{x}(1') - \vec{k}' \cdot \vec{x}(1))} \\ &\quad \left. + \frac{(\vec{b}(\vec{k}'/\vec{k}'_j))(\vec{b}^*(\vec{k}'/\vec{k}'_j))}{N M_{\vec{k}'}} e^{2\pi i (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{x}(1')} \right) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Bei der Bildung des Erwartungswertes hat man also folgenden Ausdruck zu bestimmen:

$$\langle Q(\vec{k}_j) Q^*(\vec{k}'_j) \rangle$$

Dieser Ausdruck ist von Maradudin<sup>14</sup> et al. angegeben worden:

$$\langle Q(\vec{k}_j) Q^*(\vec{k}'_j) \rangle = 4 (\vec{k}-\vec{k}') \delta_{\vec{j}, \vec{j}'} \frac{\hbar}{2 \omega_j(\vec{k})} \coth(\hbar/2\beta \hbar \omega_j(\vec{k})) \quad (1.7)$$

mit  $\beta = 1/kT$  ( $\vec{k}$ : Boltzmannfaktor,  $T$ : abs. Temperatur)

und  $\omega_j(\vec{k})$  = Frequenz der elastischen Welle j.  
 $\Delta(\vec{k})$  ist eine dreidimensionale Funktion im reziproken Gitter, die nur für  $\vec{k}=0$  von Null verschieden ist und dort gleich 1 wird.

Def.:  $N^2 \Delta(\vec{b}) = \sum_{e, e'} e^{2\pi i \vec{b}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))}$  (1.8)

Damit läßt sich die Summation über  $\vec{k}'$  und j' durchführen.  
 Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{b}(\vec{u}_{\vec{k}}(1)) - \vec{u}_{\vec{k}'}(1'))^2 \rangle &= \sum_{\vec{k}, j} \langle |Q(\vec{k}_j)|^2 \rangle \\ &= \frac{|\vec{be}(\vec{k}/\vec{k}_j)|^2}{NM_{\vec{k}}} + \frac{|\vec{be}(\vec{k}'/\vec{k}_j)|^2}{NM_{\vec{k}'}} \\ &\quad - \frac{(\vec{be}(\vec{k}/\vec{k}_j))(\vec{be}^*(\vec{k}'/\vec{k}_j))}{N \sqrt{M_{\vec{k}} M_{\vec{k}'}}} e^{2\pi i \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))} \\ &\quad - \frac{(\vec{be}(\vec{k}'/\vec{k}_j))(\vec{be}^*(\vec{k}/\vec{k}_j))}{N \sqrt{M_{\vec{k}} M_{\vec{k}'}}} e^{-2\pi i \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Zur Abkürzung werden folgende Größen eingeführt:

$$\begin{aligned} \langle |Q(\vec{k}_j)|^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2 \omega_j(\vec{k})} \coth(1/2 \beta \hbar \omega_j(\vec{k})) = E(\vec{k}_j) \\ B(\vec{k}_j) &= \frac{1}{M_{\vec{k}}} |\vec{be}(\vec{k}/\vec{k}_j)|^2 + \frac{1}{M_{\vec{k}'}} |\vec{be}(\vec{k}'/\vec{k}_j)|^2 \\ \alpha(\vec{k}_j) &= \frac{(\vec{be}(\vec{k}/\vec{k}_j))(\vec{be}^*(\vec{k}'/\vec{k}_j))}{\sqrt{M_{\vec{k}} M_{\vec{k}'}}} B(\vec{k}_j) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{b}(\vec{u}_{\vec{k}}(1)) - \vec{u}_{\vec{k}'}(1'))^2 \rangle &= \sum_{\vec{k}, j} \frac{E(\vec{k}_j) B(\vec{k}_j)}{N} \\ &\quad (1 - \alpha(\vec{k}_j) e^{2\pi i \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))} - \alpha^*(\vec{k}_j) e^{-2\pi i \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))}) \end{aligned}$$

$$\sum_{\vec{k}, j} \frac{E(\vec{k}_j)}{N} \frac{B(\vec{k}'_j)}{N} (1 - 2\operatorname{Re}(\alpha) \cos 2\vec{\pi} \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1')) - 2\operatorname{Im}(\alpha) \sin 2\vec{\pi} \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))) \quad (1.11)$$

Für Bravais-Gitter ist  $\vec{e}$  reell. Damit wird auch  $\alpha$  reell. Das sin-Glied in (1.11) verschwindet dann. Also wird:

$$\langle (\vec{b}(\vec{u}_k(1)) - \vec{u}_k(1'))^2 \rangle = \sum_{\vec{k}, j} \frac{E(\vec{k}_j)}{N} \frac{B(\vec{k}'_j)}{N} (1 - 2\alpha(\vec{k}'_j, \vec{k}_j) \cos 2\vec{\pi} \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))) \quad (1.12)$$

und damit:

$$\langle e^{2\vec{\pi} i \vec{b}(\vec{u}_k(1)) - \vec{u}_k(1')} \rangle = e^{-\frac{2\vec{\pi}^2}{N} \sum_{\vec{k}, j} E(\vec{k}_j) B(\vec{k}'_j) (1 - 2\alpha(\vec{k}'_j, \vec{k}_j) \cos 2\vec{\pi} \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1')))} \quad (1.13)$$

Für die gestreute Intensität erhält man:

$$\langle I \rangle = \frac{C^2}{R^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} (f_{\vec{k}} f_{\vec{k}'}^* e^{-\frac{2\vec{\pi}^2}{N} \sum_{\vec{k}, j} E(\vec{k}_j) B(\vec{k}'_j)} \sum_{\vec{e}, \vec{e}'} e^{2\vec{\pi} i \vec{b}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1')) + \frac{4\vec{\pi}^2}{N} \sum_{\vec{k}, j} E(\vec{k}_j) B(\vec{k}'_j) \alpha(\vec{k}'_j, \vec{k}_j) \cos 2\vec{\pi} \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))},$$

Mit  $\vec{x}(1) = \vec{x}(1) + \vec{x}(k)$  erhält man:

$$\langle I \rangle = \frac{C^2}{R^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[ f_{\vec{k}} f_{\vec{k}'}^* e^{2\vec{\pi} i \vec{b}(\vec{x}(k) - \vec{x}(k'))} e^{-\frac{2\vec{\pi}^2}{N} \sum_{\vec{k}, j} E(\vec{k}_j) B(\vec{k}'_j)} \sum_{\vec{e}, \vec{e}'} e^{2\vec{\pi} i \vec{b}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1')) + \frac{4\vec{\pi}^2}{N} \sum_{\vec{k}, j} E(\vec{k}_j) B(\vec{k}'_j) \alpha(\vec{k}'_j, \vec{k}_j) \cos 2\vec{\pi} \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))} \right] \quad (1.14)$$

Entwickelt man die e-Funktion unter der Summe über  $1, 1'$ , so erhält man:

$$\langle I \rangle = \frac{\sigma^2}{R^2} \sum_{\kappa \kappa'} \left[ f_{\kappa} f_{\kappa'}^* e^{2\pi i \vec{b}(\vec{x}(\kappa) - \vec{x}(\kappa'))} e^{-\frac{2\pi^2}{N} \sum_j E(\vec{k}_j) B(\kappa, \vec{k}_j)} \times \right. \\ \left. (I_0 + I_1 + \dots) \right] \quad (1.15)$$

wobei folgende Abkürzungen eingeführt wurden:

$$I_0 = \sum_{\ell \ell'} e^{2\pi i \vec{b}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))} = N^2 \Delta(\vec{b}) \quad (1.15a)$$

$$I_1 = \sum_{\ell \ell'} e^{2\pi i \vec{b}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))} \frac{4\pi^2}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} E(\vec{k}_j) B(\kappa, \vec{k}_j) \alpha(\kappa, \vec{k}_j) \times \\ \cos 2\pi \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1')) \quad (1.15b)$$

$$I_2 = \sum_{\ell \ell'} e^{2\pi i \vec{b}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1'))} \left( \frac{4\pi^2}{N} \right)^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} E(\vec{k}_j) E(\vec{k}'_j) \times \\ B(\kappa, \vec{k}_j) B(\kappa', \vec{k}'_j) \alpha(\kappa, \vec{k}_j) \alpha(\kappa', \vec{k}'_j) \times \\ \cos 2\pi \vec{k}(\vec{x}(1) - \vec{x}(1')) \cos 2\pi \vec{k}'(\vec{x}(1) - \vec{x}(1')) \quad (1.15c)$$

Diese Reihenentwicklung wird interpretiert als eine Entwicklung nach Mehrphononenprozessen (vergl. z.B. Maradudin<sup>14</sup> et al.). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit sollen Zwei- und Mehrphononenprozesse vernachlässigt werden. Das bedeutet, daß in (1.15) nur  $I_0$  und  $I_1$  berücksichtigt werden.  $I_1$  kann noch etwas umgeformt werden. Schreibt man den  $\cos$  in (1.15b) in komplexer Form und verwendet die Definition der  $\Delta$ -Funktion (1.8), so erhält man:

$$I_1 = 2\pi^2 N \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} E(\vec{k}_j) B(\kappa, \vec{k}_j) \alpha(\kappa, \vec{k}_j) (\Delta(\vec{b} + \vec{k}) + \Delta(\vec{b} - \vec{k})) \quad (1.16)$$

mit  $\vec{b} = \vec{b}_0 + \Delta \vec{b}$ , wobei  $\vec{b}_0$  ein reziproker Gitterpunkt ist. Damit läßt sich die Summation über  $\vec{k}$  durchführen.  $\Delta(\vec{b} + \vec{k})$  ist nämlich nur dann von Null verschieden, wenn:  $\vec{b} + \vec{k} = \vec{b}_0$ , woraus  $\vec{k} = -\Delta \vec{b}$  folgt.  $\Delta(\vec{b} - \vec{k})$  ist nur für

$\vec{b}-\vec{k} = \vec{b}_0$  von Null verschieden, woraus ebenso folgt, daß  $\vec{k} = \vec{\Delta b}$  gelten muß. Weiterhin gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} E(\vec{-k}_j) &= E(\vec{k}_j) \\ B(\kappa, \vec{-k}_j) &= B(\kappa, \vec{k}_j) \\ \alpha(\kappa, \vec{-k}_j) &= \alpha(\kappa, \vec{k}_j) \end{aligned} \quad (1.17)$$

Damit folgt dann um jeden reziproken Gitterpunkt  $\vec{b}_0$  herum:

$$\begin{aligned} I_1(\vec{\Delta b}) &= 4\pi^2 N \sum_j E(\vec{\Delta b}_j) B(\kappa, \vec{\Delta b}_j) \alpha(\kappa, \vec{\Delta b}_j) \\ &= \frac{2\pi^2 N \hbar}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_j \frac{\coth 1/2\beta \hbar \omega_j(\vec{\Delta b})}{\omega_j(\vec{\Delta b})} (\vec{be}(\kappa/\vec{\Delta b}_j)) \times \\ &\quad (\vec{be}(\kappa'/\vec{\Delta b}_j)) \end{aligned} \quad (1.18)$$

Für die gesamte gestreute Intensität erhält man bei Vernachlässigung höherer Glieder folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \langle I(b) \rangle &= \frac{G^2}{R^2} \sum_{\kappa, \kappa'} \left[ f_\kappa f_{\kappa'}^* e^{2\vec{r}_1 \vec{b}(\vec{x}(\kappa) - \vec{x}(\kappa'))} e^{-2W(\kappa, \kappa')} \times \right. \\ &\quad \left\{ N^2 \vec{\Delta}(\vec{b}) + \frac{2\pi^2 N \hbar}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_j \frac{\coth 1/2\beta \hbar \omega_j(\vec{\Delta b})}{\omega_j(\vec{\Delta b})} \right. \\ &\quad \left. (\vec{be}(\kappa/\vec{\Delta b}_j)) (\vec{be}(\kappa'/\vec{\Delta b}_j)) \right\} \Big] \end{aligned} \quad (1.19)$$

Hierbei ist  $e^{-2W}$  der Debye - Faktor, auf den später noch näher eingegangen werden soll. An dieser Stelle soll er zunächst nur als Abkürzung für folgenden Ausdruck stehen:

$$W(\kappa, \kappa') = \frac{\pi^2}{N} \sum_j E(\vec{k}_j) B(\kappa, \vec{k}_j) \quad (1.20)$$

Bei der Messung der gestreuten Röntgenstrahlung von einem Kristall erfaßt man i.A. nur die Bereiche in der Nähe

eines reziproken Gitterpunktes, d.h. nur kleine Werte von  $\vec{d}\vec{b}$  tragen zur gestreuten Intensität bei. Berücksichtigt man, daß die optischen Zweige des Frequenzspektrums für kleine  $\vec{d}\vec{b}$  sehr viel höhere Frequenzen besitzen ( $\omega_j(\vec{d}\vec{b}) \rightarrow 0$  für die akustischen Frequenzen im Grenzfall  $\vec{d}\vec{b} \rightarrow 0$ ) als die akustischen Frequenzen, so kann man sich in Näherung auf die akustischen Zweige beschränken. Unter diesen Bedingungen kann die Elementarzelle als starr angesehen werden. Der Ausdruck (1.19) vereinfacht sich:

$$\langle I(\vec{b}) \rangle = \frac{c^2}{R^2} \sum_{\mu, \mu'} \vec{r}_\mu \vec{r}_{\mu'}^* e^{2\pi i \vec{b}(\vec{x}(\mu) - \vec{x}(\mu'))} \times$$

$$e^{-2\bar{W}} (N^2 A(\vec{b}) + \frac{2\pi^2 N \hbar}{M} \sum_{j=1}^3 \frac{\coth(\hbar/2kT) \omega_j(\vec{d}\vec{b})}{\omega_j(\vec{d}\vec{b})}) \times$$

$$|\vec{b} e(\vec{d}\vec{b})|^2 \quad (1.21)$$

$\bar{W}$  ist der Mittelwert von  $W(\mu, \mu')$  über eine Elementarzelle.  
 $M$  = Masse der Elementarzelle.

Mit:

$$\vec{b} e(\vec{k}_j) = \frac{2 \sin \gamma}{\lambda} \cos \phi(\vec{k}_j) \quad (1.22)$$

läßt sich  $I_1$  in folgender übersichtlicher Form schreiben:

$$I_1 = \frac{2\pi^2}{M} N \hbar \left( \frac{2 \sin \gamma}{\lambda} \right)^2 \sum_{j=1}^3 \frac{\coth(\hbar/2kT) \omega_j(\vec{d}\vec{b})}{\omega_j(\vec{d}\vec{b})} \cos^2 \phi(\vec{d}\vec{b}_j) \quad (1.23)$$

Bei kleinem  $\vec{d}\vec{b}$  kann für die akustischen Zweige näherungsweise gesetzt werden:

$$\omega_j(\vec{d}\vec{b}) = 2\pi |\vec{d}\vec{b}| v_j \quad (1.24)$$

$v_j$  ist die Geschwindigkeit der akustischen Welle  $j$ .  
 Man kann jetzt zwei Grenzfälle unterscheiden:

- a) Hohe Temperaturen:  $\hbar kT \gg 2\pi \cdot 0.29 \hbar v_j |\vec{d}\vec{b}|$
- b) Tiefe Temperaturen:  $\hbar kT \ll \pi \hbar v_j |\vec{d}\vec{b}|$

Fall a:

Der coth in (1.23) kann ersetzt werden durch:

$$\tilde{k}_T / \hbar \vec{v}_j / |\Delta \vec{b}|$$

Damit ergibt sich:

$$I_1 = \frac{N}{M} \tilde{k}_T \left( \frac{2 \sin \nu}{\lambda} \right)^2 \sum_j \frac{\cos^2 \Phi_j(\vec{\Delta} \vec{b})}{v_j^2 |\Delta \vec{b}|^2} \quad (1.25)$$

und schließlich:

$$\begin{aligned} \langle I(\vec{b}) \rangle = & \frac{C^2}{R^2} \sum_{K, K'} \left[ f_K f_{K'}^* e^{2\pi i \vec{b}(\vec{x}(K) - \vec{x}(K'))} \right. \\ & \left. e^{-2W} \left( N^2 \Delta(\vec{b}) + \frac{N}{M} \tilde{k}_T b^2 \sum_{j=1}^3 \frac{\cos^2 \Phi_j(\vec{\Delta} \vec{b})}{v_j^2 |\Delta \vec{b}|^2} \right) \right] \quad (1.26) \end{aligned}$$

Zur praktischen Anwendung dieses Ausdruckes muß je nach dem verwendeten Verfahren über einen gewissen Bereich des  $\vec{b}$  - Raumes integriert werden, um einen Anschluß an die experimentelle Methode zu finden. Für die Drehkristallmethode soll das später durchgeführt werden und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

b) Anwendung auf das Drehkristallverfahren.

Zur praktischen Anwendung ist der Ausdruck (1.26) noch nicht zu gebrauchen. Dort ist die gestreute Intensität eine Funktion im dreidimensionalen reziproken Raum. Zur Vereinfachung der weiteren Rechnung wollen wir zunächst von der Mosaikstruktur des Kristalls und von der Absorption absehen. Später soll das dann nachgeholt werden.

Bei zunächst feststehendem Kristall falle ein Primärstrahl  $P(x)$  unter dem Winkel  $\nu_0$ , der ein Braggwinkel sein soll, auf die Kristalloberfläche, die parallel zur Netzebene (hkl) liege, ein. Der Primärstrahl sei parallel

und monochromatisch. Senkrecht zur Zeichenebene (siehe Abb. 2 ) in Richtung  $z$  habe er die Länge  $A$ . In dieser Richtung und im Intervall  $[-A/2, A/2]$  sei er unabhängig von  $z$ .

$$P(x, z) = \begin{cases} P(x) & |z| \leq A/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.27)$$

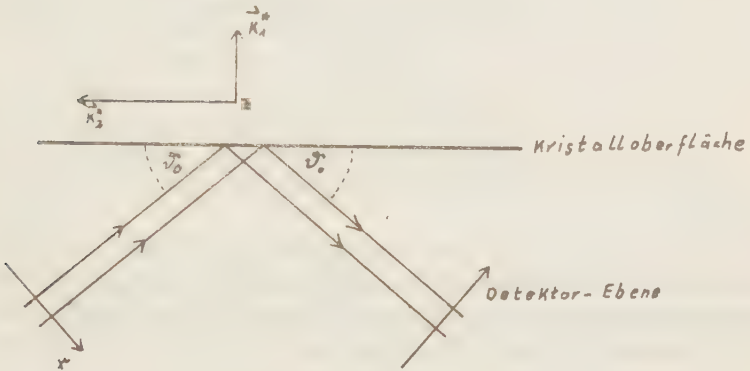


Abb. 2

$x$  und  $z$  können als Koordinaten im reziproken Raum  $k_1^*$ ,  $k_2^*$  und  $k_3^*$  ausgedrückt werden (siehe Abb.3).  $k_3^*$  steht hier wiederum senkrecht zur Zeichenebene.

$$P(x, z) \rightarrow P(k_1^*, k_3^*)$$

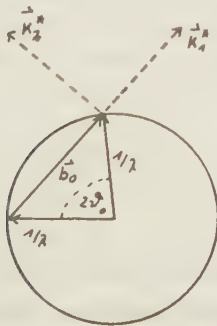


Abb.3

Das Profil der gestreuten Strahlung ergibt sich aus der zweidimensionalen Faltung von P mit  $\langle I(\vec{k}) \rangle$ . Abgesehen von Faktoren erhält man:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{gestr.}} &\sim \widehat{P \langle I \rangle} \\
 &= \widehat{P N^2 \Delta(\vec{k}^*)} + \int P(k_1^* - k_1', k_3^* - k_3') b^2 \frac{N}{m} \tilde{k} T \, x \\
 &\quad \sum_{j=1}^3 \frac{\cos^2 \Phi_j(\vec{k}_j')}{v_j^2 (k_1'^2 + k_2'^2 + k_3'^2)} \, dk_1' \, dk_3'
 \end{aligned}
 \tag{1.28}$$

Jetzt soll der Kristall um die  $k_3^*$  - Achse (z-Achse) um den Winkel  $\varphi_0$  pendeln. Die Verhältnisse im reziproken Gitter werden in Abb. 4 dargestellt.

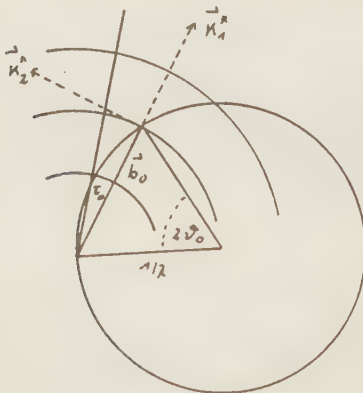


Abb. 4

Das bedeutet für  $I_{\text{gestr.}}$  als Funktion von  $k_1^*$ , daß Gleichung (1.28) über  $k_2^*$  integriert werden muß, wobei auf Kreisbögen um den Nullpunkt des reziproken Gitters integriert werden muß ( $k_2^* = (b_0 + k_1^*) \varphi$ ). Der Ausdruck (1.28) muß daher durch Einführung dieser Integration abgeändert werden. Der folgende Ausdruck liefert das geforderte Er-

gebnis:

$$I_{\text{gestr.}} = \int P(k_1^* - k_1', k_3^* - k_3') N^2 \Delta(k_1', k_2^*, k_3') dk_1' dk_3' dk_2^* \\ + \frac{N}{M} \tilde{k} T \int P(k_1^* - k_1', k_3^* - k_3') \sum_{j=1}^3 \frac{\cos^2 \Phi(k_1', k_2^*, k_3')}{v_j^2 (k_1'^2 + k_2^{*2} + k_3'^2)} dk_1' dk_3' dk_2^*$$

mit der Zusatzbedingung:  $k_2^* = (b_0 + k_1') T$  (1.29)

In diesem Ausdruck wird zunächst der erste Summand ausgewertet:

$$I_1 = \int P(k_1^* - k_1', k_3^* - k_3') N^2 \Delta(k_1', k_2^*, k_3') dk_1' dk_3' dk_2^* \quad (1.29a)$$

Auf dem Äquator der Ewaldkugel, also für  $k_3^* = 0$ , zerfällt die Faltung in Richtung  $k_3^*$  in eine Integration wegen der Bedingung (1.27). Wir wollen uns hier nur für kubische Kristalle interessieren. Dann erhält man:

$$I_1 = P(k_1^*) N^2 \int \Delta(k_1', k_2^*, k_3') dk_3' dk_2^* \\ = P(k_1^*) \frac{N a}{V_r} \quad (1.30a)$$

wobei:  $V_r$  = Volumen der Elementarzelle und  
a = Betrag des Translationsvektors.

Bei dem zweiten Summanden in (1.29) zerfällt die Faltung in Richtung  $k_3^*$  ebenfalls in eine Integration in den Grenzen des Intervalls  $[-k_3^{0*}, k_3^{0*}]$ , wobei der Wert von  $k_3^{0*}$  durch die Länge des Primärstrahls A definiert wird.

$$I_2 = P(k_1^*) \int_{-k_3^{0*}}^{k_3^{0*}} \int_{-k_2^{0*}}^{k_2^{0*}} \frac{N}{M} \tilde{k} T b^2 \sum_{j=1}^3 \frac{\cos^2 \Phi}{v_j^2 (k_1'^2 + k_2^{*2} + k_3'^2)} dk_3' dk_2^* \quad (1.30b)$$

Wir wollen diesen Ausdruck noch etwas verkürzen. Mit der Dichte  $\rho$  des Kristalls führen wir die Funktion  $I_{\text{TDS}}$  ein. Diese Funktion soll in dem folgenden Kapitel untersucht werden. Sie ist folgendermaßen definiert:

$$I_{\text{TDS}}(k_1^*) = \int_{-k_1^{*0}}^{k_1^{*0}} \int_{-k_3^{*0}}^{k_3^{*0}} \sin^2 \gamma \sum_{j=1}^3 \frac{\cos^2 \phi}{\rho v_j^2 |k|^2} dk_3^* dk_2^* \quad (1.31)$$

Mit dieser Funktion ergibt sich:

$$I_2 = P \cdot I_{\text{TDS}} \left( \frac{4}{\lambda^2} \frac{\tilde{N} k T}{v_r} \right) \quad (1.30c)$$

Das zweifache Integral in (1.31) soll im nächsten Abschnitt ausgewertet werden. Die exakte Lösung kann jedoch nur numerisch gefunden werden. Das Lösungsverfahren soll hier beschrieben werden. Außerdem werden einige Näherungslösungen abgeleitet, die mit den numerischen Lösungen verglichen werden.

c) Die Intensitätsfunktion der Gitterschwingungen.

Wir haben bisher ein Koordinatensystem verwendet, das die registrierte Intensität auf dem Film in einfacher Weise beschreibt. Die Achsen dieses Koordinatensystems fallen i.A. nicht mit den kristallographischen Achsen zusammen. Das bisher verwendete System wollen wir  $\mu_1^*, \mu_2^*, \mu_3^*$  nennen. Das System parallel zu den kristallographischen Achsen nennen wir  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ . In Formel (1.31) muß zunächst der Winkel  $\phi(j)$ , die Geschwindigkeit  $v_j$  und der Wellenvektor  $\vec{k}$  ermittelt werden. Seien  $\vec{u}$  die Vektoren der Schwingungsamplitude im System  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ . Nach Born<sup>15</sup> und Huang und Wooster<sup>16</sup> gilt für kleine Wellenvektoren folgende Beziehung:

$$\rho v^2 u_\alpha = \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma, \lambda} c_{\alpha\gamma\beta\lambda} f_\gamma f_\lambda \right\} u_\beta \quad (1.32)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \lambda = 1, 2, 3$

$c$  = elastische Konstanten.

$\rho$  = Dichte.

$f$  = Richtungs cosinus des Wellenvektors  $\vec{k}$ .

$$\vec{k} = |k| (f_1 \mu_1 + f_2 \mu_2 + f_3 \mu_3) \quad (1.33)$$

Mit Hilfe der Matrix

$$A_{\beta\alpha} = \sum_{\gamma,\lambda} c_{\alpha\gamma\beta\lambda} f_{\gamma} f_{\lambda} \quad (1.34)$$

erhält man:

$$\rho v^2 u_{\alpha} = \sum_{\beta} A_{\beta\alpha} u_{\beta} \quad (1.35)$$

Dieser Ausdruck liefert die Beziehung zur Ermittlung der Eigenwerte  $\rho v_j^2$ :

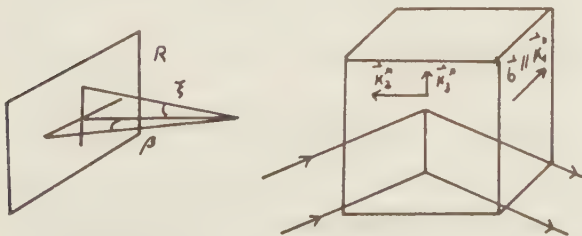
$$\begin{vmatrix} (A_{11} - \rho v^2) & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & (A_{22} - \rho v^2) & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & (A_{33} - \rho v^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (1.36)$$

Weiterhin gilt:

$$\cos \Phi \left( \frac{\vec{k}}{j} \right) = \frac{\vec{b} \cdot \vec{u}_j}{|b| |u_j|} \quad \text{mit } b = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} \quad (1.37)$$

Hierbei sind die  $\vec{u}_j$  die Eigenvektoren zu den Eigenwerten  $\rho v_j^2$ . Zur Auswertung des Integrals in  $I_{TDS}$  in (1.31) muß der Zusammenhang der Koordinatensysteme  $\pi_1^*, \pi_2^*, \pi_3^*$  und  $\pi_1, \pi_2, \pi_3$  bekannt sein. Dazu benötigen wir die Richtungs-cosinus  $f$  und  $f^*$  von  $k$ . Wir wollen dies im System  $\pi^*$  durchführen:

$$\vec{k} = |k| (f_1^* \pi_1^* + f_2^* \pi_2^* + f_3^* \pi_3^*) \quad (1.38)$$



$R$  = Abstand Kristall-Film.

Abb.: 5

Mit Hilfe der Ewald'schen Konstruktion lassen sich die Filmkoordinaten  $\beta, \tau, \xi$  in die Koordinaten  $k_1^*, k_2^*, k_3^*$  umrechnen.

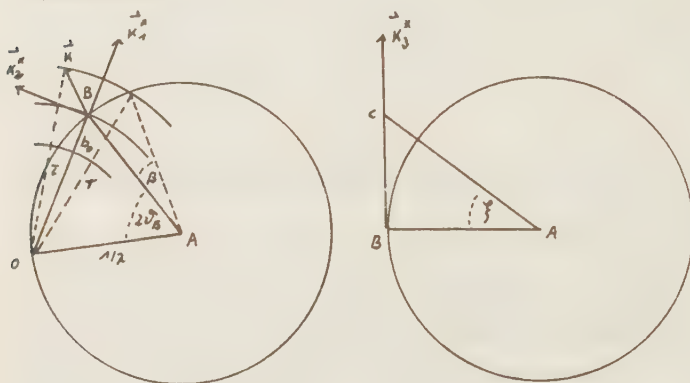


Abb.: 6

Es sei:  $\angle (OB, OC) = \gamma_z$

Damit können wir die folgenden Beziehungen hinschreiben:

$$r = \frac{2}{\lambda} \sin(\gamma_z + \beta/2)$$

$$\operatorname{tg} \gamma_z = \frac{1}{r\lambda} \operatorname{tg} \xi$$

$$k_1^* = r \cos \tau - \frac{2}{\lambda} \sin \gamma_z$$

$$k_2^* = r \sin \tau$$

$$k_3^* = r \operatorname{tg} \gamma_z = \frac{1}{\lambda} \operatorname{tg} \xi$$

$$|k| = \sqrt{k_1^{*2} + k_2^{*2} + k_3^{*2}}$$

$$f_1^* = \frac{k_1^*}{k} \quad f_2^* = \frac{k_2^*}{k} \quad f_3^* = \frac{k_3^*}{k}$$

(1.39)

Aus Abb.5 erkennt man, daß bei Kenntnis des Abstandes Kristall-Film= $R$  die Winkel  $\tau, \beta, \xi$  jeden Punkt des Filmes festlegen. Der Zusammenhang zum System

$n^*$  wird durch die Gleichungen (1.39) hergestellt. Zur Ermittlung der Werte von  $f$  im System  $n$  muß eine Koordinatentransformation durchgeführt werden.

Im Allgemeinen liegen die Koordinaten des Kristalls bezüglich des Systems  $n$  nicht fest. Das bedeutet, daß man den Kristall um die Achse  $b$  drehen kann. Der Drehwinkel dieser Drehung sei  $\gamma$ . Hierbei wird  $\gamma$  so definiert, daß für  $\gamma = 0$   $n_3$  in der Ebene liegt, die durch  $n_1^*$  und  $n_3^*$  aufgespannt wird (vergl. Abb.:7).

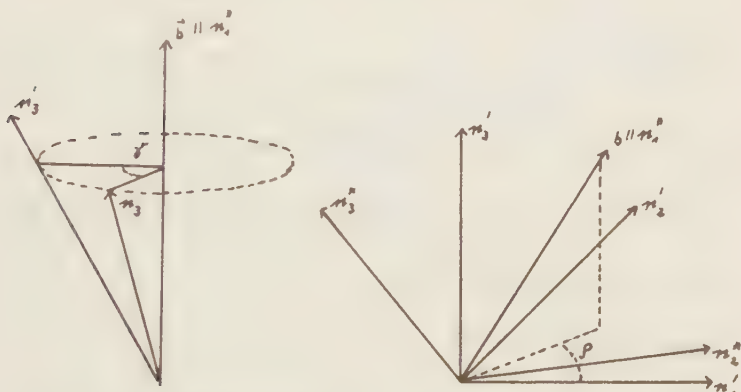


Abb.: 7

Der Übergang von  $n'$  nach  $n$  wird über ein Hilffssystem  $n'$  durchgeführt. Für  $n'$  ist  $\gamma = 0$ .  $n'$  und  $n$  unterscheiden sich nur durch eine Drehung um den Winkel  $\gamma$  um die Achse  $b$ . Aus Abb.:7 entnimmt man:

$$\vec{b} = h b_1 n_1' + k b_2 n_2' + l b_3 n_3' \quad b_1, b_2, b_3 = 1/a.$$

$$h b_1 = |b| \cos \rho \sin \kappa$$

$$k b_2 = |b| \sin \rho \sin \kappa$$

$$l b_3 = |b| \cos \kappa \quad (1.40)$$

Dabei ergeben sich die Winkel  $\rho, \kappa$  zu:

$$\cos \kappa = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \sin \kappa = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\sin \rho = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad \cos \rho = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}}$$

und:

$$|b| = \frac{2 \sin \vartheta_B}{\lambda} = \frac{1}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1.40a)$$

Nun gilt:

$$\begin{aligned} \vec{k}_1^* &= |k| f_1^* n_1^* = |k_1^*| (\cos \rho \sin \kappa n_1' + \sin \rho \sin \kappa n_2' + \cos \kappa n_3') \\ \vec{k}_2^* &= |k| f_2^* n_2^* = |k_2^*| (-\sin \rho n_1' + \cos \rho n_3') \\ \vec{k}_3^* &= |k| f_3^* n_3^* = |k_3^*| (-\cos \rho \cos \kappa n_1' - \sin \rho \cos \kappa n_2' + \sin \kappa n_3') \end{aligned}$$

$$\text{wobei } |k_1^*| = |k| f_1^* \quad \text{usw.} \quad (1.41)$$

Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \vec{k} &= |k| \{ (f_1^* \cos \rho \sin \kappa - f_2^* \sin \rho - f_3^* \cos \rho \cos \kappa) n_1' \\ &\quad + (f_1^* \sin \rho \sin \kappa + f_2^* \cos \rho - f_3^* \sin \rho \cos \kappa) n_2' \\ &\quad + (f_1^* \cos \kappa + f_3^* \sin \kappa) n_3' \} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Weiterhin gilt:

$$\vec{k} = |k| (f_1' n_1' + f_2' n_2' + f_3' n_3') \quad (1.43)$$

Aus dem Vergleich von (1.42) mit (1.43) erhält man die gesuchte Beziehung:

$$\begin{aligned} f_1' &= f_1^* \cos \rho \sin \kappa - f_2^* \sin \rho - f_3^* \cos \rho \cos \kappa \\ f_2' &= f_1^* \sin \rho \sin \kappa + f_2^* \cos \rho - f_3^* \sin \rho \cos \kappa \\ f_3' &= f_1^* \cos \kappa + f_3^* \sin \kappa \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\text{wobei: } |k_1'| = |k| f_1' \quad \text{usw.}$$

Damit ist der Übergang von  $n^*$  nach  $n'$  vollzogen worden. Es bleibt jetzt nur noch übrig, den Übergang von  $n'$  nach  $n$  durchzuführen. Dabei muß  $n'$  um die Achse  $b$  um den Winkel  $\varphi$  gedreht werden.

Es sei:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \angle(n_1, \vec{b}) = \angle(n'_1, \vec{b}) \\ \varphi_2 &= \angle(n_2, \vec{b}) = \angle(n'_2, \vec{b}) \\ \varphi_3 &= \angle(n_3, \vec{b}) = \angle(n'_3, \vec{b})\end{aligned}\tag{1.45}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}\cos \varphi_1 &= h/\sqrt{h^2+k^2+l^2}, \quad \cos \varphi_2 = k/\sqrt{h^2+k^2+l^2}, \\ \cos \varphi_3 &= l/\sqrt{h^2+k^2+l^2}.\end{aligned}\tag{1.45a}$$

Weiterhin seien folgende Winkel eingeführt:

$$\begin{aligned}\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 &: \angle(n'_1, n_1), \angle(n'_1, n_2), \angle(n'_1, n_3) \\ \beta_1, \beta_2, \beta_3 &: \angle(n'_2, n_1), \angle(n'_2, n_2), \angle(n'_2, n_3) \\ \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 &: \angle(n'_3, n_1), \angle(n'_3, n_2), \angle(n'_3, n_3)\end{aligned}$$

Mit diesen Winkeln erhält man:

$$\begin{aligned}\vec{k}_1 &= |k_1| (\cos \alpha_1 n_1 + \cos \alpha_2 n_2 + \cos \alpha_3 n_3) \\ \vec{k}_2 &= |k_2| (\cos \beta_1 n_1 + \cos \beta_2 n_2 + \cos \beta_3 n_3) \\ \vec{k}_3 &= |k_3| (\cos \gamma_1 n_1 + \cos \gamma_2 n_2 + \cos \gamma_3 n_3) \\ |k_1| &= |k| f_1' \quad |k_2| = |k| f_2' \quad |k_3| = |k| f_3'\end{aligned}$$

und weiter:

$$\begin{aligned}\vec{k} &= |k| (f_1' \cos \alpha_1 + f_2' \cos \beta_1 + f_3' \cos \gamma_1) n_1 \\ &\quad + (f_1' \cos \alpha_2 + f_2' \cos \beta_2 + f_3' \cos \gamma_2) n_2 \\ &\quad + (f_1' \cos \alpha_3 + f_2' \cos \beta_3 + f_3' \cos \gamma_3) n_3 \\ &= |k| (f_1 n_1 + f_2 n_2 + f_3 n_3)\end{aligned}$$



Aus Abb.: 9 entnimmt man:

$$\cos \gamma_1 = \sin \alpha_1 \cos(90 - \frac{\gamma}{2}) = \sin \alpha_1 \sin \frac{\gamma}{2}$$

Analog lassen sich die anderen Winkel ermitteln:

$$\begin{aligned} \cos \gamma_2 &= \sin \beta_2 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \alpha_2 &= \sin \beta_2 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \alpha_3 &= \sin \gamma_3 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \beta_1 &= \sin \alpha_1 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \beta_3 &= \sin \gamma_3 \sin \frac{\gamma}{2} \end{aligned}$$

Damit sind alle Winkel bestimmt. Zur besseren Übersicht fasse ich noch einmal zusammen:

$$\begin{aligned} \sin \frac{\alpha_1}{2} &= \sin \varphi_1 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \sin \frac{\beta_2}{2} &= \sin \varphi_2 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \sin \frac{\gamma_3}{2} &= \sin \varphi_3 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \alpha_2 &= \sin \beta_2 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \alpha_3 &= \sin \gamma_3 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \beta_1 &= \sin \alpha_1 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \beta_3 &= \sin \gamma_3 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \gamma_1 &= \sin \alpha_1 \sin \frac{\gamma}{2} \\ \cos \gamma_2 &= \sin \beta_2 \sin \frac{\gamma}{2} \end{aligned} \tag{1.47}$$

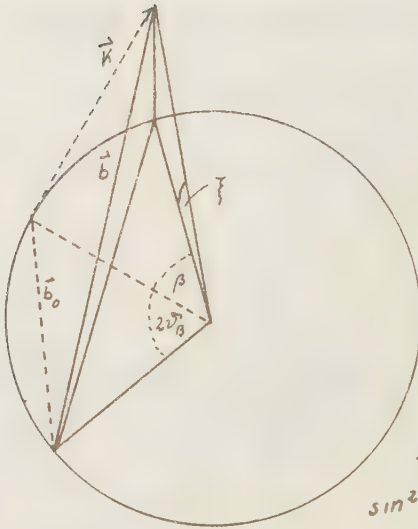
Mit Hilfe der Winkel  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  (1.45) und  $\gamma$  sind alle Winkel festgelegt.

Damit ist man in der Lage, das Integral in  $I_{TDS}$  (1.31) auszuwerten.

Der Winkel  $\gamma$  muß jetzt noch als Funktion der Winkel

$\xi, \beta, \tau$  angegeben werden. Aus Abb.: 10 ersieht man:

$$\sin^2 \gamma = \sin^2(\gamma_0 + \beta/2) + \sin^2 \frac{\xi}{2} \tag{1.48}$$



$$2\vartheta^* = 2\vartheta + \beta$$

$$\sin^2 \vartheta^* = \sin^2 \vartheta + \sin^2 \xi/2$$

Abb.: 10

Aus Formel (1.39) folgt:

$$dk_3^* = \frac{1}{\lambda} \frac{1}{\cos^2 \xi} d\xi \quad dk_2^* = \frac{2}{\lambda} \sin(\vartheta_\beta + \beta/2) \cos \bar{\tau} d\bar{\tau}$$

Jetzt müssen noch die Integrationsgrenzen festgelegt werden:

Reflexlänge:  $A/2$       damit:  $\operatorname{tg} \xi_0 = \frac{A}{2R}$

Maximaler Schwenkwinkel:  $\tau_0$

Also erhält man für die Integrationsgrenzen:

$$-\xi_0 \dots \xi_0, \quad \tau_0 - \beta/2 \dots \tau_0 - \beta/2$$

Die Funktion  $I_{\text{TDS}}$  läßt sich in den Winkelkoordinaten schreiben:

$$I_{\text{TDS}}(\beta) = \int_{-\xi_0}^{\xi_0} \int_{-\tau_0 \beta/2}^{\tau_0 \beta/2} \frac{2}{\lambda} \cos \tau \sin(\varphi + \beta/2) \frac{1}{\lambda \cos^2 \xi} (\sin^2(\varphi + \beta/2) + \sin^2 \xi/2) \sum_{j=1}^3 \frac{\cos^2 \phi}{\rho v_j^2 |\mathbf{k}|^2} d\xi d\tau \quad (1.49)$$

Dieses Integral läßt sich exakt nur numerisch auswerten. Die Auswertung von (1.49) wäre erheblich einfacher, wenn die Intensitätsverteilung isotrop wäre. Im folgenden soll untersucht werden, wie der Einfluß der Anisotropie sich im Falle von LiF und NaCl bemerkbar macht. Ein Maß für die Anisotropie ist die Funktion

$$\sum_j \frac{\cos^2 \phi}{\rho v_j^2} \quad (1.50)$$

Diese Funktion wurde für LiF, NaF und NaCl ausgerechnet. Dabei wurden folgende Koordinaten verwendet:

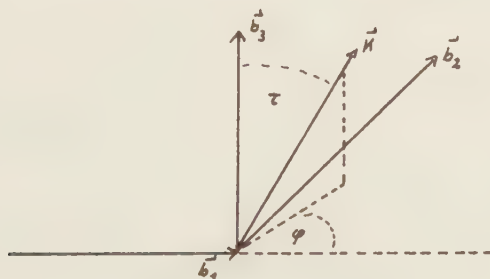


Abb.: 11

In den drei folgenden Abbildungen (12,13,14) ist die oben beschriebene Funktion (1.50) gezeichnet. Wie man leicht erkennen kann, zeigen alle drei Proben ein stark anisotropes Verhalten. Die Funktionen sind dabei so aufgetragen, daß der Abstand vom Symmetriezentrum der Verteilung (1.50) direkt proportional ist. Zur Bestimmung der Eigenwerte  $\rho v_j^2$  wurden die elastischen Konstanten, wie sie bei Zhdanov angegeben sind, verwendet. Mittels

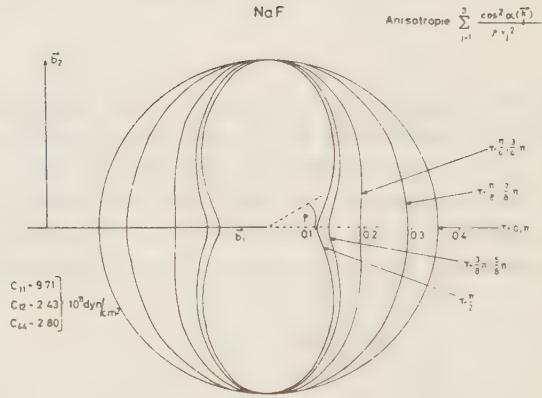


Abb.: 12 Anisotropie bei NaF.

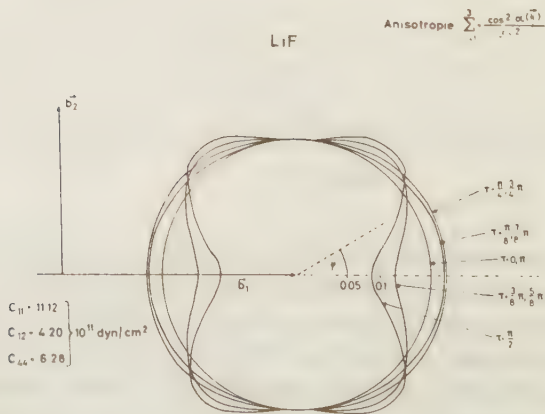


Abb.: 13 Anisotropie bei LiF.

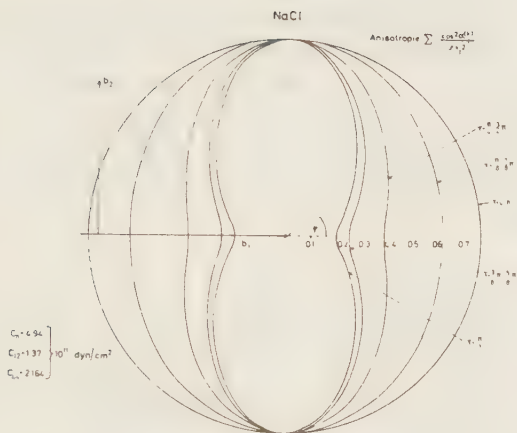


Abb.: 14 Anisotropie bei NaCl.

(1.36) wurden dann die Eigenwerte berechnet. Dazu wurde ein Computer ICL 1909 verwendet.

Wie man in (1.49) erkennt, muß über einen gewissen Bereich des reziproken Gitters integriert werden. Es besteht dabei die Hoffnung, daß sich die Anisotropie bei dieser Integration herausmittelt. Das soll jetzt näher untersucht werden.

Für eine isotrope Verteilung geht (1.49) über in folgenden Ausdruck:

$$I_{TDS} = C \sin^2 \gamma \int_{-\frac{k_1^{*0}}{2}}^{\frac{k_1^{*0}}{2}} \int_{-\frac{k_2^{*0}}{2}}^{\frac{k_2^{*0}}{2}} \frac{1}{k^2} dk_3^* dk_2^* \quad (1.51)$$

$$\text{mit: } k = \sqrt{k_1^{*2} + k_2^{*2} + k_3^{*2}} \quad C = \sum_j \frac{\cos^2 \phi_j}{\rho v_j^2}$$

Bezogen auf den Film bedeuten wieder:

$$k_1^* = \frac{x}{R\lambda} \quad R = \text{Goniometerradius}$$

$$k_2^{*0} = \tilde{\gamma} \frac{2 \sin \gamma}{\lambda} \quad \tilde{\gamma} = \text{Maximaler Drehwinkel}$$

$$k_3^{*0} = \frac{A}{2R\lambda} \quad A = \text{Länge des Primärstrahls}$$

Man kann jetzt drei Fälle unterscheiden:

$$\begin{aligned} 1.) \quad & \frac{k_3^{*0}}{\sqrt{k_1^{*2} + k_2^{*02}}} \gg 1 \\ 2.) \quad & \frac{k_2^{*0}}{\sqrt{k_1^{*2} + k_3^{*02}}} \gg 1 \\ 3.) \quad & \frac{k_1^*}{\sqrt{k_2^{*02} + k_3^{*02}}} \gg 1 \end{aligned} \quad (1.52)$$

1. Fall:

$$I_{TDS} = A_1 C \sin^2 \gamma_\beta \left\{ \ln \left( \frac{k_2^{*0} + \sqrt{k_1^{*2} + k_2^{*02}}}{-k_2^{*0} + \sqrt{k_1^{*2} + k_2^{*02}}} \right) \right\} \quad (1.53a)$$

$$\text{mit: } A_1 = \arctg \frac{k_2^{*0}}{k_1^{*}} + \arctg \frac{k_3^{*0}}{\sqrt{k_1^{*2} + k_2^{*02}}}$$

2. Fall:

$$I_{TDS} = A_2 C \sin^2 \gamma_\beta \left\{ \ln \left( \frac{k_3^{*0} + \sqrt{k_1^{*2} + k_3^{*02}}}{-k_3^{*0} + \sqrt{k_1^{*2} + k_3^{*02}}} \right) \right\} \quad (1.53b)$$

$$A_2 = \arctg \frac{k_2^{*0}}{k_1^{*}} + \arctg \frac{k_3^{*0}}{\sqrt{k_1^{*2} + k_3^{*02}}}$$

Der Fall drei kann hier nicht behandelt werden. Die Lösung kann nur numerisch erfolgen. Außerdem kann er vermieden werden, wenn man die experimentellen Bedingungen so einrichtet, daß entweder Fall 1 oder Fall 2 zutreffen. Das in Fall 2 erhaltene Profil (1.53b) wurde von Brada<sup>2,3</sup>czek zur Reflexprofilsynthese verwendet. Allerdings wurde dort der Ausdruck  $\sqrt{k_1^{*2} + k_3^{*02}}$  als sehr klein gegenüber  $k_2^{*0}$  angenommen, so daß über den gesamten Meßbereich  $A_2 = \pi$  gesetzt werden konnte. Vergleicht man die nach dem anisotropen und nach dem isotropen Modell berechneten Funktionen  $I_{TDS}$  miteinander, so läßt sich 1. der Einfluß der Anisotropie feststellen und 2. ermittelt man den Faktor C. Ist C über einen großen Meßbereich als konstant anzusehen, so kann der Einfluß der Anisotropie vernachlässigt werden. Diese Überprüfung wurde durchgeführt. Als zusätzliche Methode wurde noch eine dritte Näherung berechnet. In den oben beschriebenen Näherungen des isotropen Modells wurde der Faktor  $A_1$  bzw.  $A_2$  als Mittelwert vor das Integral gezogen. Geschieht das nicht, so kann auch hier das Integral nur numerisch gelöst werden. Zur besseren Übersicht seien die Funktionen  $I_{TDS}$  für die drei Modelle noch einmal hingeschrieben, bevor ich die Ergebnisse diskutiere:

# Modelle zur Berechnung von $I_{TDS}$ :

## 1.) Anisotropes Modell:

$$I_{TDS}^1 = \int \frac{\sin^2(\gamma_B + \beta/2)}{\lambda} \cos \tau (\sin^2(\gamma_B + \beta/2) + \sin^2 \xi/2) \frac{1}{\lambda \cos^2 \xi} \sum_j \frac{\cos^2 \Phi}{\rho V_j^2 |K|^2} dz d\xi$$

wobei die Summe in der vorher beschriebenen Weise ausgewertet wird.

## 2.) Isotropes Modell:

a)

$$I_{TDS}^2 = C \sin^2 \gamma_B \int \arctg\left(\frac{k_3^{*0}}{\sqrt{k_1^{*2} + k_2^{*2}}}\right) \frac{1}{\sqrt{k_1^{*2} + k_2^{*2}}} dk_2^*$$

mit  $C = \frac{\sum_j \cos^2 \Phi}{\rho V_j^2}$  und  $k_3^{*0} = \frac{A}{2R\lambda}$  und dem Drehwinkel  $\tau_0$ .

b)

$$I_{TDS}^3 = C \sin^2 \gamma_B \left( \frac{\pi}{2} + \arctg \frac{k_2^{*0}}{\sqrt{k_1^{*2} + k_3^{*0 2}}} \right) \ln \frac{k_3^{*0} + \sqrt{k_1^{*2} + k_3^{*0 2}}}{-k_3^{*0} + \sqrt{k_1^{*2} + k_3^{*0 2}}}$$

mit  $k_2^{*0} = \tau_0 \frac{\sin \gamma_B}{\lambda}$

In den folgenden Zeichnungen 15,16,17,18 sind die Funktionen für verschiedene Reflexe gezeichnet.

Es zeigte sich, daß C über einen sehr großen Bereich als konstant angenommen werden konnte. Nur für kleine Werte von  $k_1^*$  treten Abweichungen auf. Will man das Reflexprofil untersuchen, so sind diese Abweichungen als geringfügig anzusehen. Man wird bei praktischen Anwendungen das isotrope Modell 2b verwenden, da der Rechenaufwand erheblich geringer ist. Zum Vergleich seien hier Zahlen genannt. Bei der Berechnung von  $I_{TDS}^1$  wurde an der ICL 1909 eine Rechenzeit von ca. 25 Stunden benötigt, während die Be-

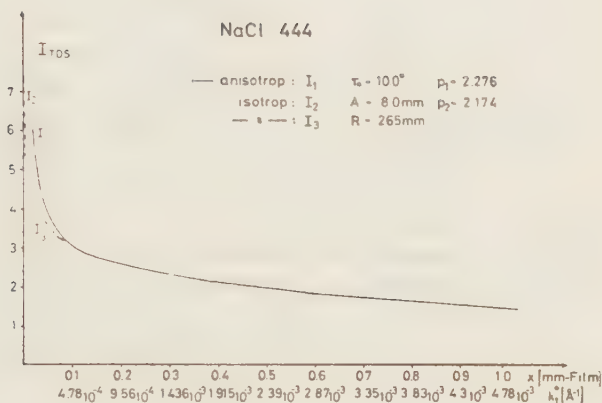


Abb.: 15  $I_{TDS}$  für NaCl 444 berechnet für Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung im isotropen und anisotropen Modell.

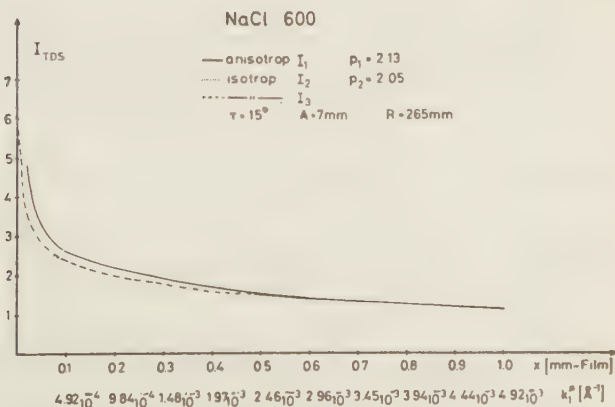


Abb.: 16  $I_{TDS}$  für NaCl 600 berechnet für Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung im isotropen und anisotropen Modell.

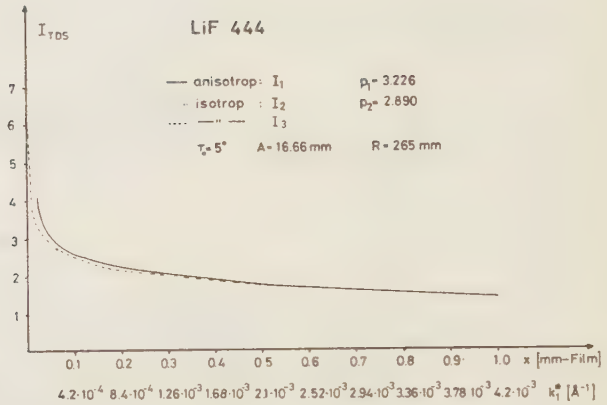


Abb.: 17  $I_{TDS}$  für LiF 444 berechnet für Mo-K $\alpha_1$  -Strahlung im isotropen und anisotropen Modell.

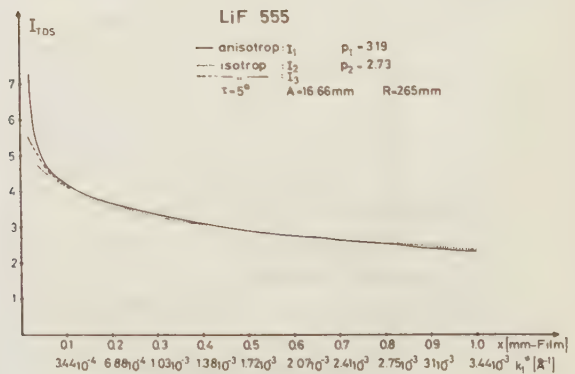


Abb.: 18  $I_{TDS}$  für LiF 555 berechnet für Mo-K $\alpha_1$  -Strahlung im isotropen und anisotropen Modell.

rechnung von  $I_{TDS}^3$  einige Zehntel Sekunden erforderte. Es sei hier jedoch darauf hingewiesen, daß lediglich die Fälle LiF und NaCl untersucht wurden. Man wird erwarten können, daß bei komplizierteren Strukturen wesentlich andere Verhältnisse vorliegen. Jeder Fall muß dabei gesondert untersucht werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß für bestimmte Reflexe das isotrope Modell eine gute Näherung ist, während sie für andere Reflexe der gleichen Substanz versagt. Das liegt daran, daß über bestimmte Richtungen des reziproken Gitters integriert wird, die von der Reflexindizierung abhängen. Zur Diskussion des Faktors C wollen wir zunächst eine Näherung untersuchen. Setzen wir für die Geschwindigkeiten  $V_j$  die longitudinale und die beiden transversalen Wellen einer Hauptrichtung mit gleichem Gewicht ein, so erhält man folgende Näherung:

$$C \approx \left( \frac{1}{c_{11}} + \frac{4}{c_{11}-c_{12}} \right) \quad (1.54)$$

$$\text{mit: } V_l = \sqrt{c_{11}/\rho} \quad V_t = \sqrt{(c_{11}-c_{12})/2\rho}$$

Dieser Ausdruck wurde z.B. von Annaka<sup>17</sup> zur näherungsweise Berechnung des Anteils an thermisch-diffuser Streuung zur Gesamtintensität verwendet. Es stellte sich jedoch bei der hier beschriebenen Berechnung heraus, daß man (1.54) nur qualitativ verstehen darf. Zur quantitativen Berechnung muß (1.54) modifiziert werden:

$$\text{zu 2a) } C = \frac{1}{P_1} \left( 1/c_{11} + 4/(c_{11}-c_{12}) \right) \quad (1.54a)$$

$$\text{zu 2b) } C = \frac{1}{P_2} \left( 1/c_{11} + 4/(c_{11}-c_{12}) \right) \quad (1.54b)$$

$P_1$  bzw.  $P_2$  erhält man aus dem Vergleich von  $I_{TDS}^1$  mit  $I_{TDS}^2$  bzw.  $I_{TDS}^3$ . In der folgenden Tabelle sind die Werte von  $P_1$  und  $P_2$  für NaCl Reflex 600, 444, 800 und 1000 und für LiF Reflex 444 und 555 zusammengestellt.

NaCl:

| Reflex | P <sub>1</sub> | P <sub>2</sub> |
|--------|----------------|----------------|
| 600    | 2.13           | 2.05           |
| 444    | 2.276          | 2.174          |
| 800    | 2.11           | 1.98           |
| 1000   | 2.20           | 1.95           |

LiF:

| Reflex | P <sub>1</sub> | P <sub>2</sub> |
|--------|----------------|----------------|
| 444    | 3.23           | 2.89           |
| 555    | 3.19           | 2.73           |

Abschließend wollen wir nochmals zusammenfassen. Bis auf Faktoren erhält man für das Profil der gestreuten Intensität ohne Berücksichtigung der Absorption und der Kristallitgrößenverteilung bei Drehkristallaufnahmen:

$$I_{\text{gestr.}} \sim \frac{N_a}{V_r} P(k_1^*) + \frac{N}{M} \frac{1}{kT} \frac{4}{\lambda^2} \rho P(k_1^*) I_{\text{TDS}}(k_1^*) \quad (1.55)$$

Für  $I_{\text{TDS}}$  kann im Falle von NaCl und LiF mit dem hier beschriebenen isotropen Modell 2b gerechnet werden. Das hat den Vorteil, daß man eine analytische Funktion zur Verfügung hat. Die Rechenzeit wird dadurch erheblich verkürzt. Das oben angegebene Linienprofil wird noch beeinflusst von einer Kristallitgrößenverteilung und der Absorption im Kristall. Darauf soll später eingegangen werden. Zunächst wollen wir noch etwas näher auf den Debye-faktor eingehen.

# d) Der Debye - Faktor.

Im Kapitel 1a, Formel (1.20) wurde der Ausdruck

$$e^{-2W(\kappa, \kappa')}$$

als Debye-Faktor bezeichnet, der hier in allgemeiner Form für die einzelnen Atome der Elementarzelle verschieden angenommen werden muß. In vielen Fällen betrachtet man nur das Mittel über die gesamte Elementarzelle:

$$\overline{e^{-2W}}$$

Dieser Mittelwert soll jetzt berechnet werden. Zur besseren Übersicht schreiben wir nochmals:

$$\begin{aligned} W(\kappa, \kappa') &= \frac{\pi^2}{N} \sum_{\vec{k}_j} E(\vec{k}_j) B(\kappa', \vec{k}_j) \\ &= \frac{\pi^2}{N} \frac{\hbar}{2} \sum_{\vec{k}_j} \frac{\coth 1/2 \beta \hbar \omega_j(\vec{k})}{\omega_j(\vec{k})} \left( \frac{1}{M_{\kappa}} |\vec{b}(\kappa/\vec{k}_j)|^2 + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{M_{\kappa'}} |\vec{b}(\kappa'/\vec{k}_j)|^2 \right) \end{aligned} \quad (1.56)$$

Bei der Mittelung über die Elementarzelle  $Z$  erhält man:

$$\overline{W(\kappa, \kappa')}^Z = \frac{\pi^2}{N} \hbar \sum_{\vec{k}_j} \frac{\coth 1/2 \beta \hbar \omega_j(\vec{k})}{\omega_j(\vec{k})} \left( \frac{|\vec{b}(\kappa/\vec{k}_j)|^2}{M_{\kappa}} \right)^Z$$

Sei  $\Phi(\kappa/\vec{k}_j)$  der Winkel zwischen  $\vec{b}$  und  $\vec{e}(\kappa/\vec{k}_j)$ , so erhält man:

$$\begin{aligned} \overline{W} &= \frac{\pi^2}{N} \hbar \left( \frac{4 \sin^2 \nu}{\lambda^2} \right) \sum_{\vec{k}_j} \frac{\coth 1/2 \beta \hbar \omega_j(\vec{k})}{\omega_j(\vec{k})} \left( \frac{\cos^2 \Phi(\kappa/\vec{k}_j)}{M_{\kappa}} \right)^Z \\ &\quad (1.57) \end{aligned}$$

Jetzt werden wieder die gleichen Näherungen wie vorher gemacht. Wir betrachten nur die akustischen Zweige bei kleinen Wellenvektoren und vernachlässigen die optischen. Die Ele-

mentarzelle kann dann als starr schwingend angesehen werden. Für  $M_K$  hat man dann die Masse der Elementarzelle einzusetzen. Damit ergibt sich:

$$\bar{W} \approx 4 \hbar \frac{\pi^2}{NM} b^2 \sum_{\vec{k}, j} \frac{\coth(1/2 \beta \hbar \omega_j(\vec{k}))}{\omega_j(\vec{k})} \cos^2 \bar{\phi}(\vec{k}_j)$$

Der  $\coth$  wird entwickelt. Für hohe Temperaturen erhält man:

$$\coth(1/2 \beta \hbar \omega_j(\vec{k})) \approx 2/(\beta \hbar \omega_j(\vec{k}))$$

und damit:

$$\bar{W} \approx \frac{\pi^2}{NM} \hbar b^2 \frac{2}{\beta \hbar} 4 \sum_{\vec{k}, j} \frac{1}{\omega_j^2(\vec{k})} \cos^2 \bar{\phi}(\vec{k}_j)$$

Mit  $\omega_j(\vec{k}) \approx 2 \pi v_j |\vec{k}|$  erhalten wir schließlich:

$$\bar{W} \approx \frac{1}{2\beta} \frac{b^2}{v} 4 \sum_j \frac{\cos^2 \bar{\phi}}{\rho v_j^2} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{|\vec{k}|^2} \quad (1.58)$$

Hierbei ist  $v$  das durchstrahlte Volumen. Ersetzen wir die Summe durch ein Integral, so läßt sich das Integral näherungsweise auswerten:

$$\int_{v_b} \frac{1}{|\vec{k}|^2} dv_b \approx 7.7 \frac{1}{a}$$

für kubische Kristalle. Damit erhalten wir das Ergebnis:

$$\bar{W} \approx 15.4/a \tilde{kT} 2 \sum_j \frac{\cos^2 \bar{\phi}}{\rho v_j^2} \frac{\sin^2 \nu}{\lambda^2} \quad (1.59)$$

Der Debye - Faktor wird häufig in einer etwas anderen Form angegeben:

$$e^{-\bar{B}} \frac{\sin^2 \nu}{\lambda^2}$$

Durch Vergleich mit (1.59) ergibt sich:

$$\bar{B} \approx 30.8 \tilde{kT}/a \sum_j \frac{\cos^2 \bar{\phi}}{\rho v_j^2} \quad (1.60)$$

Im vorigen Kapitel wurde der Mittelwert der Summe im Ausdruck (1.60) für LiF und NaCl berechnet.

$$\left. \begin{array}{l} \text{NaCl:} \quad \overline{\sum \omega^2 \phi / \rho v_j^2} = 0.594 \cdot 10^{-11} \\ \text{LiF:} \quad \overline{\sum \omega^2 \phi / \rho v_j^2} = 0.208 \cdot 10^{-11} \end{array} \right\} \text{cm}^2/\text{dyn}$$

wobei nach Zhdanov<sup>26</sup> für die elastischen Konstanten bei 293°K folgende Werte eingesetzt wurden:

$$\begin{array}{l} \text{NaCl:} \quad c_{11} = 4.94 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \quad c_{12} = 1.37 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \\ \text{LiF:} \quad c_{11} = 11.12 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \quad c_{12} = 4.20 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \end{array}$$

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Werte von  $\bar{B}$  verglichen mit denen, wie sie in den Internationalen Tabellen der Kristallographie<sup>18</sup> (Int. Tables for X-ray Crystallography (1962)) angegeben sind.  
 $\theta_D$  = Debye-Temperatur.

| Kristall | $\theta_D$ | T (°K) | $\bar{B}$ [Å <sup>2</sup> ]<br>berechnet | $\bar{B}$ [Å <sup>2</sup> ]<br>Int.Tab. |
|----------|------------|--------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| NaCl     | 300        | ≈ 300  | 1.31                                     | 1.39                                    |
| NaCl     | 270        | 275    |                                          | 1.62                                    |
| NaCl     |            | 293    |                                          |                                         |
| LiF      | 685        | ≈ 685  | 0.646                                    | 0.635                                   |
| LiF      | 650        | ≈ 275  |                                          | 0.695                                   |
| LiF      |            | 293    |                                          |                                         |

Das bisher behandelte Verfahren gilt nur für hohe Temperaturen, oder genauer ausgedrückt für:

$$\hbar k T \gg 0.29 \hbar 2\pi v_j |\mathbf{k}|$$

Im Grenzwert  $T \rightarrow 0$  kann der coth in Formel (1.57) gleich 1 gesetzt werden. Dann erhält man:

$$\bar{W} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{\hbar}{2} \hbar v^2 \overline{\sum \frac{\omega^2 \phi}{\rho v^2}} \int_{v_0} \frac{1}{|\mathbf{k}|} dv_0 \quad (1.61)$$

Kennt man die elastischen Konstanten bei den entsprechenden Temperaturen, so läßt sich der Debye-Faktor in den hier beschriebenen Fällen näherungsweise berechnen.

## 2. Die Kristallitgrößenverteilung

Betrachtet man einen Kristall, der eine Mosaikstruktur aufweist, so wird das Linienprofil durch diese Mosaikstruktur beeinflusst. Bei der Behandlung dieses Problems folge ich der Theorie von Hosemann<sup>19</sup> und Bagchi. Für die Kristallite werden dort näherungsweise Kugeln verschiedenen Radius angesetzt. Die Fouriertransformierte einer solchen Kugel ergibt sich in Guinier'scher<sup>20</sup> Näherung zu:

$$f_a(u) = N_0 \exp(-2/3 \pi^2 A^2 u^2) \quad (2.1)$$

Hierbei ist:

$N_0$  = Zahl der Elektronen in der Kugel.

$u = |\Delta b|$ .

Die Größe  $A$  ist folgendermaßen definiert: Ist  $\rho_a$  die Gestaltfunktion des streuenden Teilchens (hier der Kugel), so gilt:

$$A^2 = \frac{1}{N_0} \int \rho_a(\vec{x}) x^2 d\mathbf{v}_x$$

Sei  $y_0$  der Radius der Kugel, so erhält man:

$$f_a(u) = N_0 e^{-2 \pi^2 u^2 y_0^2 / 5} \quad (2.1a)$$

Für die Massenstatistik der Kugeln setzten Hosemann<sup>19</sup> und Bagchi folgende Maxwellverteilung an:

$$M(y) = \left(\frac{y}{y_0}\right)^n e^{-(y/y_0)^2} \frac{K(n)}{y_0} \quad (2.2)$$

$$\text{mit: } \frac{1}{K(n)} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \quad n > -1$$

Die Größenverteilung erhält man aus der folgenden Beziehung:

$$M(y) = \frac{\mathbf{v}_y}{\bar{\mathbf{v}}_y} H(y) \quad \text{mit} \quad \bar{\mathbf{v}}_y = \int \mathbf{v}_y H(y) dy \quad (2.3)$$

$\mathbf{v}_y$  ist das Volumen der Kugel mit dem Radius  $y$ .

$$v_y = \frac{4}{3} y^3$$

Weiterhin wird der über die Massenstatistik gemittelte Radius und sein Quadrat folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \overline{y} &= \int_0^{\infty} y M(y) dy & \overline{y^2} &= \int_0^{\infty} y^2 M(y) dy \\ &= y_0 \frac{K(n)}{K(n+1)} & &= y_0^2 \frac{K(n)}{K(n+2)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ein Maß für die Breite der Verteilung ist die Polydispersität. Sie läßt sich folgendermaßen beschreiben:

$$g = \frac{\Delta y}{\overline{y}} \quad \text{mit: } \Delta y = (\overline{y^2} - \overline{y}^2)^{1/2} \quad (2.5)$$

Für die Größenverteilung ergibt sich:

$$H(y) = \left(\frac{y}{y_0}\right)^{n-3} e^{-\left(\frac{y}{y_0}\right)^2} \frac{K(n-3)}{y_0} \quad (2.6)$$

Dann erhält man für die gestreute Intensität:

$$\begin{aligned} \overline{I}(u) &= \overline{n}_a \int f_a^2(y, u) H(y) dy \\ &= \overline{n}_a \overline{\rho}^2 \int_0^{\infty} v_y^2 \left(\frac{y}{y_0}\right)^{n-3} \exp\left(-\left(\frac{y}{y_0}\right)^2 \left(1 + \frac{4}{3} u^2 y_0^2\right)\right) \times \\ &\quad \frac{K(n-3)}{y_0} dy \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\text{mit: } \overline{\rho} = N_0 \frac{3}{4} \overline{y}^3.$$

Dieser Ausdruck muß mit der Intensitätsverteilung (1.55) gefaltet werden. Die Faltung in Richtung  $k_2^*$  und  $k_3^*$  zerfällt wieder in eine Integration. Wir haben also (2.7) über  $k_2^*$  und  $k_3^*$  zu integrieren. Mit

$$u^2 = k_1^{*2} + k_2^{*2} + k_3^{*2} \quad \text{muß das folgende Integral}$$

gelöst werden:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{y}{y_0}\right)^2 (k_1^{*2} + k_2^{*2} + k_3^{*2})\right) dk_2^* dk_3^* = \exp\left(-\left(\frac{y}{y_0}\right)^2 k_1^{*2}\right) \times \left(\frac{y}{y_0}\right)^2 \quad (2.8)$$

Damit ergibt sich:

$$I_{KG}(k_1^*) = \bar{n}_a \bar{\rho} \int_0^{\infty} \frac{2}{y} \left( \frac{y}{y_0} \right)^{n-1} \exp \left( - \left( \frac{y}{y_0} \right)^2 \left( 1 + \frac{4}{5} \pi^2 u^2 y_0^2 \right) \right) \times \\ \frac{K(n-3)}{y_0} dy$$

und nach Lösung des Integrals:

$$I_{KG}(k_1^*) = \bar{n}_a \bar{\rho} \frac{2}{y_0^2} \left( 1 + \frac{4}{5} \pi^2 y_0^2 k_1^{*2} \right)^{-\left( \frac{n+2}{2} \right)} \quad (2.9)$$

### 3. Der Einfluß der Absorption

#### a) Einfachbeugung

Wir wollen zunächst annehmen, daß Mehrfachbeugung vernachlässigbar ist. Weiterhin wollen wir fordern, daß der Kristall so dick ist, daß auf seiner Rückseite keine Strahlung mehr austritt. Für diesen Fall wurde das Profil der gestreuten Strahlung von Bradaczek<sup>3</sup> angegeben.

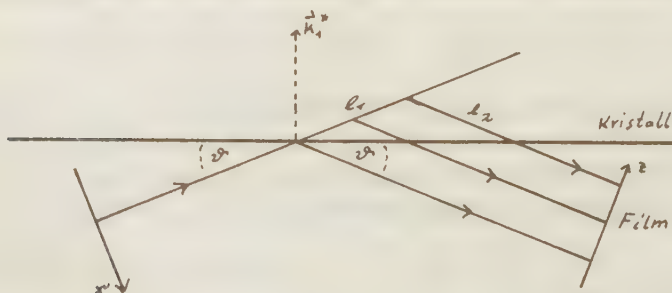


Abb.: 21

$\mu$  sei der wahre Absorptionskoeffizient und  $P(x)$  das Profil des Primärstrahls. Mit  $u=2\mu/\sin 2\vartheta$  ergibt sich für die gestreute Strahlung:

$$I(z) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x) e^{-u(z-x)} dx \quad (3.1)$$

oder mit folgender Funktion  $I_u(z)$ :

$$I_u(z) = \begin{cases} e^{-uz} & z \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.2)$$

$$I(z) = P(z) \frown I_u(z) \quad (3.3)$$

Der einfache Fall ohne Berücksichtigung der Mehrfachbeugung ist damit erledigt. Es stellt sich heraus, daß man lediglich den Primärstrahl mit der Funktion  $I_u(z)$  zu falten hat. Wie ich später zeigen werde, ändert sich daran auch nichts, wenn wir Mehrfachbeugung zulassen und die Beschränkung auf einen unendlich dicken Kristall fallen lassen. Der einzige Unterschied besteht dann darin, daß  $I_u(z)$  eine kompliziertere Form annimmt.

#### b) Mehrfachbeugung.

Zunächst soll die Beschränkung auf einen unendlich dicken Kristall aufrechterhalten werden.

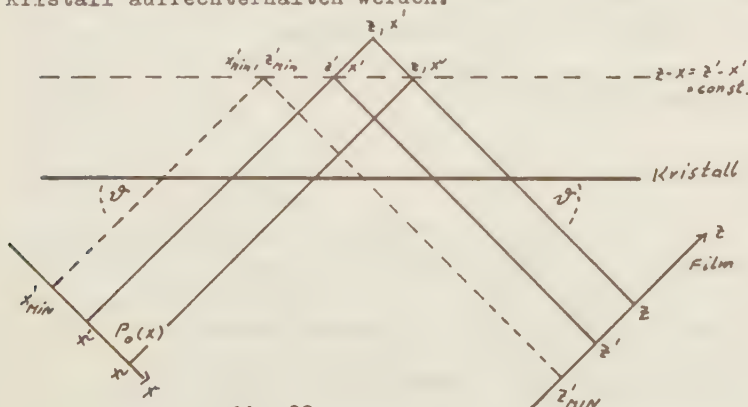


Abb.: 22

In Abb.:22 ist die Geometrie der Meßanordnung dargestellt. Es sei  $P_0(x)$  die Primärintensität außerhalb des Kristalls (bevor sie auf den Kristall auftrifft).  $P_0(x,z)$  sei die Primärintensität im Kristall am Ort  $x,z$ . Sie sei auf dem direkten Weg nach  $x,z$  (also nicht über eine Mehrfachbeugung) gelangt. An jedem Ort  $x,z$  besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß  $P_0(x,z)$  gestreut wird. Wir wollen sie  $\rho$  nennen.  $(1-\rho)P_0(x,z)$  verläßt den Punkt  $x,z$  ungestreut, während  $\rho P_0(x,z)$  gestreut wird.  $P_0(x,z)$  gibt Veranlassung zur gestreuten Intensität  $I_1(x,z)$ .  $I_1$  kann wieder gestreut werden und liefert dann  $P_1(x,z)$ . Auch höhere Prozesse sind möglich, jedoch mit sehr viel kleinerer Wahrscheinlichkeit:

$$P_1 \rightarrow I_2, \quad I_2 \rightarrow P_2 \quad \text{usw.}$$

Es bauen sich zwei Wellenfronten  $P$  und  $I$  auf.  $P$  hat die Richtung der ungestreuten Strahlung, während  $I$  die Richtung der gestreuten Strahlung hat. Insgesamt addieren sich die einzelnen Beiträge:

$$\begin{aligned} P(x,z) &= P_0(x,z) + P_1(x,z) + P_2(x,z) + \dots \\ I(x,z) &= I_1(x,z) + I_2(x,z) + I_3(x,z) + \dots \end{aligned} \quad (3.4)$$

Aus dem Kristall tritt die Intensität  $I(z,z)$  aus, die auf dem Film gesammelt wird.

Sei  $\mu$  wieder der wahre Absorptionskoeffizient. Weiterhin verwende ich wieder die Abkürzung:

$$u = 2\mu / \sin^2 \vartheta.$$

Damit erhalten wir:

$$P_0(x,z) = \begin{cases} P_0(x) e^{-u(z-x)} & x \leq z \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.5)$$

$$I_1(x,z) = \rho \int_{x'=-\infty}^x P_0(x',z') e^{-u(x-x')} dx'$$

Setzen wir (3.5) ein, so können wir schreiben:

$$I_1(x,z) = \rho \int_{x'=-\infty}^x P_0(x') e^{-u(x-x')} dx' e^{-u(z-x)} \quad (3.6)$$

Wie man aus Abbildung 22 ersehen kann, gilt folgende

Nebenbedingung:

$$z-x = z'-x' = z''-x'' = z'''-x''' = \dots$$

Von dieser Nebenbedingung wird Gebrauch gemacht.

Ebenso erhalten wir:

$$P_1(x, z) = \rho \int_{x'=z-x}^x \int_{x''=-\infty}^{x'} P_0(x'') e^{-u(x'-x'')} dx'' e^{-u(x-x')} dx' e^{-u(z-x)} \quad (3.7)$$

$$I_2(x, z) = \rho \int_{x'=z-x}^x \int_{x''=x'-z+x}^{x'} \int_{x'''=-\infty}^{x''} P_0(x''') e^{-u(x''-x''')} dx''' e^{-u(x'-x'')} dx'' e^{-u(x-x')} dx' e^{-u(z-x)} \quad (3.8)$$

$$P_2(x, z) = \rho \int_{x'=z-x}^x \int_{x''=-\infty}^{x'} \int_{x'''=x''-z+x}^{x''} \int_{x''''=-\infty}^{x'''} P_0(x'''') e^{-u(x'''-x'''')} dx'''' e^{-u(x''-x''')} dx''' e^{-u(x'-x'')} dx'' e^{-u(x-x')} dx' e^{-u(z-x)} \quad (3.9)$$

usw.

Wir interessieren uns für die Intensität, die auf dem Film gesammelt wird:  $I(z, z)$ . Mit Hilfe der Formeln (3.6) bis (3.8) erhalten wir:

$$I_1(z, z) = \rho \int_{-\infty}^z P_0(x) e^{-u(z-x)} dx \quad (3.10)$$

$$I_2(z, z) = \rho \int_{-\infty}^z \int_{-\infty}^{x'} P_0(x') e^{-u(x-x')} dx' e^{-u(z-x)} dx \quad (3.11)$$

$$I_3(z, z) = \rho \int_{-\infty}^z \int_{-\infty}^{x'} \int_{-\infty}^{x''} P_0(x'') e^{-u(x'-x'')} dx'' e^{-u(x-x')} dx' e^{-u(z-x)} dx \quad (3.12)$$

Für das allgemeine Glied können wir schreiben:

$$I_n(z, z) = \rho \int_{-\infty}^z \int_{-\infty}^{x'} \dots \int_{-\infty}^{x^{n-3}} \int_{-\infty}^{x^{n-2}} P_0(x^{n-1}) e^{-u(x^{n-2}-x^{n-1})} e^{-u(x^{n-3}-x^{n-2})} \dots e^{-u(x-x')} e^{-u(z-x)} dx^{n-1} dx^{n-2} \dots dx' dx \quad (3.13)$$

Die Integrationen werden für alle  $x$  durchgeführt, für die Differenzen  $x-x'$  positiv sind. Führen wir die Hilfsfunktion  $G_u(x)$  ein:

$$G_u(x) = \begin{cases} e^{-ux} & x \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$G_u$  wird jetzt in die Formeln (3.10) bis (3.13) eingesetzt. Die Integrationsgrenzen laufen dann von  $-\infty$  bis  $+\infty$ . Es handelt sich dabei dann um Faltungsintegrale. Das allgemeine Glied wird:

$$I_n(z, z) = P_0(x) \underbrace{\widehat{G_u(x)} \widehat{G_u(x)} \dots \widehat{G_u(x)}}_{n-1 \text{ mal}} \quad (3.14)$$

Die  $n-1$  fache Faltung kann allgemein gelöst werden:

$$H_n(z) = \widehat{G_u(x)} \widehat{G_u(x)} \dots \widehat{G_u(x)} = \begin{cases} \frac{1}{(n-1)!} z^{n-1} e^{-uz} & z \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.15)$$

Damit wird:

$$I_n(z, z) = P_0(x) H_n(z) \rho^{2n-1} \quad (3.16)$$

Schließlich wird:

$$I(z, z) = P_0(x) \widehat{\sum_{n=1}^{\infty} (H_n(z) \rho^{2(n-1)})} \rho \quad (3.17)$$

Weiterhin führen wir folgende Abkürzung ein:

$$I_u(z) = \sum_{n=1}^{\infty} H_n(z) \rho^{2(n-1)} = \begin{cases} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} z^{n-1} \rho^{2(n-1)} e^{-uz} & z \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.18)$$

Die Summe in (3.18) läßt sich ausführen:

$$I_u(z) = \begin{cases} e^{\rho^2 z} e^{-uz} & z \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.18a)$$

Damit können wir die gestreute Intensität bei Mehrfachbeu-

gung aufschreiben:

$$I(z, z) = \int P_0(x) \hat{I}_u(z)$$

mit:

(3.19)

$$I_u(z) = \begin{cases} e^{(\rho^2 - u)z} & z \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der Unterschied gegenüber (3.3), wo nur Einfachbeugung berücksichtigt wurde, besteht darin, daß in der Funktion  $I_u$  im Exponenten der Faktor  $\rho^2$  eingeht. Man wird erwarten können, daß bei einer Reflexprofilsynthese bei Verwendung der Formel 3.3 der Absorptionskoeffizient um den Faktor  $\rho^2$  zu klein herauskommt.

Wir wollen jetzt die letzte Einschränkung fallen lassen. Der Kristall habe die Dicke  $d$ . In der folgenden Abb.:23 sind die neuen Verhältnisse dargestellt:

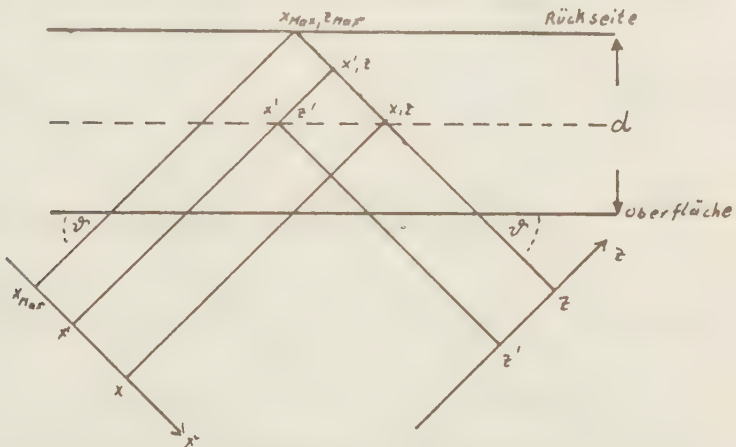


Abb.:23

Strahlengang in einem Kristall der Dicke  $d$

Die Berechnung der gestreuten Intensität verläuft hier analog der im unendlich dicken Kristall. Lediglich die Integra-

tionsgrenzen müssen abgeändert werden, da der Primärstrahl an der hinteren Grenze den Kristall verläßt und dann zum gestreuten Wellenfeld I nichts mehr beiträgt. So wird für ein festes  $z$  statt von  $-\infty$  bis  $z$  jetzt von  $x_{\text{Max}} = z - 2d \cos \vartheta$  bis  $z$  integriert.  
Sei  $A = 2d \cos \vartheta$ , so erhält man:

$$I_1(z, z) = P_0(x) \hat{\phantom{x}} G_1(z) \rho \quad (3.20)$$

mit:

$$G_1(z) = \begin{cases} e^{-uz} & 0 \leq z \leq A \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.20a)$$

$$I_2(z, z) = P_0(x) \hat{\phantom{x}} G_2(z) \rho^3 \quad (3.21)$$

$$G_2(z) = \begin{cases} z e^{-uz} & 0 \leq z \leq A \\ (2A - z) e^{-uz} & A \leq z \leq 2A \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.21a)$$

$$I_3(z, z) = P_0(x) \hat{\phantom{x}} G_3(z) \rho^5 \quad (3.22)$$

$$G_3(z) = \begin{cases} \frac{1}{2} z^2 e^{-uz} & 0 \leq z \leq A \\ (3Az - \frac{3}{2}A^2 - z^2) e^{-uz} & A \leq z \leq 2A \\ (\frac{9}{2}A^2 - 3Az + \frac{1}{2}z^2) e^{-uz} & 2A \leq z \leq 3A \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.22a)$$

$$I_4(z, z) = P_0(x) \hat{\phantom{x}} G_4(z) \rho^7 \quad (3.23)$$

$$G_4(z) = \begin{cases} \frac{1}{6} z^3 e^{-uz} & 0 \leq z \leq A \\ (\frac{2}{3}A^3 - \frac{1}{2}z^3 + 2Az^2 - 2A^2z) e^{-uz} & A \leq z \leq 2A \\ \dots & 2A \leq z \leq 3A \\ \dots & 3A \leq z \leq 4A \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.23a)$$

Für die höheren Glieder erhält man sehr komplizierte

Ausdrücke. Der Definitionsbereich wird jedoch immer um eine Periode  $A$  erweitert.

$$I_n(z, z) = P_0(x) \hat{\phantom{x}} G_n(z) \rho^{2n-1} \quad (3.24)$$

$$G_n(z) = \begin{cases} \frac{1}{(n-1)!} z^{n-1} e^{-uz} & 0 \leq z \leq A \\ \dots & A \leq z \leq 2A \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \dots & (n-1)A \leq z \leq nA \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.24a)$$

Für die Periode  $0 \leq z \leq A$  kann ein geschlossener Ausdruck angegeben werden. Er ist identisch mit dem des unendlich dicken Kristalls.

$$I(z, z) = \rho P_0(x) \hat{\phantom{x}} \sum_n G_n(z) \rho^{2(n-1)} \quad 0 \leq z \leq A$$

mit:

$$I_u(z) = \sum_n G_n(z) \rho^{2(n-1)} = e^{(\rho^2 - u)z} \quad 0 \leq z \leq A \quad (3.25)$$

Abschließend können wir zusammenfassen:

- 1-fach - Beugung existiert nur im Intervall  $[0, A]$
- 2-fach - Beugung existiert nur im Intervall  $[0, A]$ ,  $[A, 2A]$
- ⋮
- ⋮
- ⋮
- n-fach - Beugung existiert nur im Intervall  $[0, A]$ ,  $[A, 2A]$ ,  
 $\dots$ ,  $[(n-1)A, nA]$

In jedem Intervall gelten für die entsprechenden Beugungsarten verschiedene Gesetzmäßigkeiten entsprechend den Funktionen  $G_n(z)$ .

Die Funktion  $I_u(z)$  wurde in den Intervallen  $[0, A]$  und  $[A, 2A]$  für den Reflex LiF 555 berechnet. Die Kristalldicke wurde zu  $d=5\text{mm}$  und die Absorption zu  $\mu=0.3 \text{ mm}^{-1}$



In vielen Fällen wird der Kristall so dick sein, daß man auf seiner Rückseite keine merkliche Intensität registriert. In diesem Fall gilt der Grenzfall eines unendlich dicken Kristalls. Die Absorptionskorrektur für Mehrfachbeugung unterscheidet sich von der Einfachbeugung nur dadurch, daß man ein kleineres  $\mu$  zu wählen hat:

Einfachbeugung:  $e^{-\mu x}$

Mehrfachbeugung:  $e^{-(\mu - \rho^2)x}$

Wie ich später zeigen werde, trifft dieser Fall in der hier beschriebenen Messung zu. Da außerdem der Absorptionskoeffizient aus dem Profil des Reflexes bestimmt wird, ist es überflüssig,  $\rho$  explizit zu bestimmen. Aus dem Profil ermittelt man den wahren Absorptionskoeffizienten  $2\mu / \sin 2\vartheta - \rho^2$ , wobei im  $\mu$  der Anteil an Sekundärextinktion enthalten ist.

Jetzt sind wir in der Lage, das Profil der gestreuten Intensität exakt anzugeben.  $I_{KG}$  war die gestreute Intensität, die durch die Kristallitgrößenverteilung erzeugt wird (Formel 2.9).  $I_u(k_1^*)$  die Absorptionskorrektur, wobei die Koordinate  $z$  in  $k_1^*$  umgerechnet werden muß.

Mit:

$$I_o(k_1^*) = P(k_1^*) \hat{I}_{KG}(k_1^*) \hat{I}_u(k_1^*) \quad (3.26)$$

erhält man schließlich:

$$I_{\text{gestr.}} \sim \frac{Na}{V_r} I_o(k_1^*) + \frac{N}{M} \frac{\tilde{k}T}{\lambda^2} \rho_D I_o(k_1^*) \hat{I}_{TDS}(k_1^*)$$

Oder wenn man weitere konstante Faktoren herauszieht:

$$I_{\text{gestr.}} \sim I_o(k_1^*) + \frac{4}{\lambda^2} \frac{\tilde{k}T}{a} I_o(k_1^*) \hat{I}_{TDS}(k_1^*) \quad (3.27)$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes kann über eine Reflexprofilmessung eine Information über den Anteil an thermisch-diffuser Streuung, den Absorptionskoeffizienten, die mittlere Kristallitgröße und die Polydispersität erhalten werden. Bradaczek<sup>2</sup> und Bradaczek,<sup>3</sup> Hosemann verwendeten die-

sen Ausdruck zu einer Reflexprofilsynthese. Das gleiche Verfahren wurde in dieser Arbeit in einer etwas modifizierten Form ebenfalls angewandt. Später soll darauf noch eingegangen werden. Zuvor soll jedoch der Sekundärextinktionskoeffizient untersucht werden.

### c) Der Sekundärextinktionskoeffizient.

Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, der sich in reflektionsfähiger Lage  $\mathcal{V}_0$  befindet, so wird der eindringende Strahl nicht nur durch den linearen Absorptionskoeffizienten geschwächt, sondern auch durch Streuung. Im Falle eines idealen Kristalls steht die gestreute Strahlung in einer wohldefinierten Phasenbeziehung zueinander. Handelt es sich jedoch um einen Kristall mit mehr oder weniger idealer Mosaikstruktur, so wird diese Phasenbeziehung mehr oder weniger aufgehoben. Den ersten Effekt bezeichnet man nach v. Laue als Primärextinktion, während man den zweiten als Sekundärextinktion bezeichnet. Der reale Kristall wird beide Effekte zeigen, da er i. A. zwischen den Grenzfällen des idealen Einkristalls und des idealen Mosaikkristalls liegt. In vielen Fällen ist jedoch in guter Näherung einer der beiden Grenzfälle anwendbar. So zeigt z. B. NaCl das Verhalten eines nahezu idealen Mosaikkristalls und viele Metalle das eines idealen Einkristalls. Wir wollen uns hier mit dem idealen Mosaikkristall befassen, der in bevorzugtem Maße Sekundärextinktion zeigt. Folgt man den Untersuchungen von James<sup>21</sup>, so kann eine näherungsweise Beschreibung des Sekundärextinktionskoeffizienten gegeben werden. Seien die Mosaikblöckchen um den Winkel  $\xi$  aus der Ideallage ausgelenkt, so gilt für das integrale Reflektionsvermögen beim Durchdrehen des Kristalls:

$$R_1 = \frac{1}{2\mu} \int G(\xi) d\xi = \frac{Q}{2\mu} \quad (3.28)$$

(vergl. dazu James<sup>21</sup>)

Weiterhin kann man nach James<sup>21</sup> zeigen, daß folgende Beziehung gilt:

$$R_1 = \int \frac{E_\xi}{I} d\xi = \int \left\{ \frac{G(\xi)}{2\mu} - \frac{G^2(\xi)}{2\mu^2} + \frac{5}{8} \frac{G^3(\xi)}{\mu^3} \right\} d\xi$$

Dabei ist  $E_\xi$  die gestreute Intensität in Richtung  $\vartheta_\xi \pm \xi$ .  $I$  bedeutet die Primärintensität.

Durch Auswertung der Integrale erhält man:

$$R_1 = \frac{Q}{2(\mu + gQ)} + \frac{g^2 Q^3}{2\mu^2 (\mu + gQ)} \approx \frac{Q}{2(\mu + gQ)} \quad (3.29)$$

Hierbei wurde folgende Abkürzung benutzt:

$$\int G^2(\xi) d\xi = g Q^2 \quad (3.29a)$$

$$\int G(\xi) d\xi = Q \quad (3.29b)$$

Damit folgt für die Konstante  $g$ :

$$g = \frac{\int G^2(\xi) d\xi}{\left( \int G(\xi) d\xi \right)^2} \quad (3.30)$$

$G(\xi)$  ist proportional zu der gestreuten Intensität in Richtung  $\vartheta_\xi \pm \xi$ .

Im Falle eines parallelen Primärstrahls ist sie nur abhängig von der Winkelverschwenkung und der Teilchengrößenverteilung, wenn man von den Gitterschwingungen absieht. Sei  $g(\xi)$  die Winkelverteilung und  $z(\xi)$  die Verteilungsfunktion der Intensität durch die Kristallitgrößenverteilung. Dann können wir schreiben:

$$G(\xi) = g(\xi) \wedge z(\xi) \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{4b}{b} \quad b = \frac{2 \sin \vartheta_0}{\lambda} \quad (3.31)$$

Läßt man eine Divergenz des Primärstrahls zu, so muß noch mit dem Profil des Primärstrahls  $p(\xi)$  gefaltet werden.

$$G(\xi) = g(\xi) \cdot z(\xi) \cdot p(\xi) \quad (3.32)$$

Der obige Faktor  $g$  wird i.A. als Materialkonstante angenommen (z.B. für NaCl:  $g = 320$ , vergl. James<sup>21</sup>). Wie wir hier erkennen, ist das jedoch keineswegs der Fall. Er wird beeinflusst von der

- a. Kristallitgrößenverteilung,
- b. Winkelverschwenkung der Kristallitblöckchen,
- c. Divergenz des Primärstrahls.

$g$  ist also ein Maß für die Güte des Kristalls und zum anderen stark beeinflussbar durch apparative Eigenschaften. Ist die Divergenz sehr klein, dann geht  $p(\xi)$  in eine Punktfunktion über und beeinflusst  $G(\xi)$  überhaupt nicht mehr. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ist es allerdings unbedingt notwendig, den Einfluß der Güte des Kristalls zu beachten. Der Faktor  $g=320$  ist ein empirischer Wert (Bragg<sup>5,6</sup>, James und Bosanquet) für NaCl, der nur unter ganz bestimmten Bedingungen korrekt ist. Das Verfahren zu seiner Bestimmung nach Bragg, James und Bosanquet beruht auf der Messung der gestreuten Intensität als Funktion der Kristalldicke, wobei in Durchstrahlung gearbeitet wird. Der Kristall muß also während des Meßprozesses bearbeitet werden. Das führt zu völlig undefinierten Bedingungen für die Funktionen  $g(\xi)$  und  $z(\xi)$ . Das von Bradaczek<sup>2,3</sup> und Hosemann erarbeitete Verfahren zur zerstörungsfreien Messung des Absorptionskoeffizienten mittels Reflexprofilsynthese zeigt diesen Nachteil nicht.

Wir wollen jetzt Annahmen machen über die Form von  $g(\xi)$  und  $z(\xi)$  ( $p(\xi)$  sei hier Punktfunktion).

Für beide Funktionen wollen wir Gaussfunktionen ansetzen. (nach Hosemann<sup>19</sup> und Bagchi bedeutet das für die Kristallitgrößenverteilung eine Polydispersität 0, d.h. alle Blöckchen sind gleich groß).

$$g(\xi) = \frac{1}{\sigma} e^{-\alpha \xi^2} \quad \alpha = \frac{2 \ln 2}{V \cdot 2} \quad (3.33)$$

$V$  ist die mittlere Teilchenverschwenkung.

$$z(\varepsilon) = \frac{1}{G_1} e^{-\alpha_1 \varepsilon^2} \quad \text{mit } \alpha_1 = 4b^2 \ln 2 \text{ KG}^2 \quad (3.34)$$

$$\text{KG} = \text{mittlere Teilchengröße,} \quad b = \frac{2 \sin \nu_0}{\lambda}$$

Damit erhält man:

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{G G_1} \sqrt{\frac{\bar{\Pi}}{\alpha + \alpha_1}} e^{-\frac{\alpha \alpha_1}{\alpha + \alpha_1} \varepsilon^2} \quad (3.35)$$

$$\int G^2(\varepsilon) d\varepsilon = \left( \frac{1}{G G_1} \right)^2 \frac{\bar{\Pi}}{\alpha + \alpha_1} \sqrt{\frac{\bar{\Pi} (\alpha + \alpha_1)}{2 \alpha \alpha_1}}$$

$$\int G(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{G G_1} \bar{\Pi} \sqrt{\frac{1}{\alpha \alpha_1}}$$

$$\left( \int G(\varepsilon) d\varepsilon \right)^2 = \left( \frac{1}{G G_1} \right)^2 \frac{\bar{\Pi}}{\alpha + \alpha_1} \frac{\bar{\Pi} (\alpha + \alpha_1)}{\alpha \alpha_1}$$

und damit:

$$g = \sqrt{\frac{\alpha \alpha_1}{2 \bar{\Pi} (\alpha + \alpha_1)}} \quad (3.36)$$

Setzt man die mittlere Teilchengröße und die mittlere Verschwenkung ein, so erhält man:

$$g = 2b \ln 2 \text{ KG} / \sqrt{\bar{\Pi} \left( \frac{2 \ln 2}{V^2} + 4b^2 \ln 2 \text{ KG}^2 \right)} \quad (3.37)$$

Jetzt soll noch der Fall sehr kleiner Teilchenverschwenkungen betrachtet werden:

$g(\varepsilon)$  geht dann in eine Punktfunktion über. Damit wird:

$$\begin{aligned} g &= \text{KG} \quad 2 \sin \nu_0 / \lambda \quad \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\pi}} \\ &= 1.33 \frac{\sin \nu_0}{\lambda} \text{ KG} = 0.665 \frac{1}{\cos \nu_0} \frac{\sin 2 \nu_0}{\lambda} \text{ KG} \quad (3.38) \end{aligned}$$

Bei Hosemann und Bagchi ist eine Formel hergeleitet, die

dieser ganz ähnlich ist. Nach Hosemann und Bagchi<sup>19</sup> gilt näherungsweise:

$$g \approx 0.833 \text{ KG } \frac{\sin^2 \psi}{\lambda}$$

Beide Ausdrücke stimmen in Näherung überein. Setzt man noch voraus, daß für die Intensitätsverteilung durch die Kristallitgröße eine Gaussfunktion eine grobe Näherung ist, so kann man mit der Übereinstimmung zufrieden sein. Abschließend sei jedoch darauf hingewiesen, daß bei sehr genauen Intensitätsmessungen der wahre Absorptionskoeffizient gemessen werden muß, da die hier hergeleiteten Beziehungen nur grobe Näherungen darstellen. Die Korrektur durch Einsetzen eines empirischen Parameters  $g$  muß fragwürdig sein, da dieser im günstigsten Falle von der Güte des Kristalls abhängig ist und diese von der Bearbeitung der Oberfläche abhängt. Weiterhin wird die Beschaffenheit der Oberfläche von der des Inneren des Kristalls abweichen. So wird man erwarten, daß für verschiedene Reflexordnungen eines Kristalls verschiedene Werte von  $g$  vorliegen, wenn man in Rückstrahlung arbeitet. So sind z.B. die Einflüsse der Oberfläche bei niedriger Reflexordnung größer als bei hoher. Das Verfahren von Bragg, James und Bosanquet liefert nur einen Mittelwert für  $g$ , da die Oberfläche durch Schleifen des Kristalls beeinflusst wird. Das Verfahren von Bradaczek und Hosemann liefert dagegen den wahren Absorptionskoeffizienten für jeden Reflex ohne Zerstörung der Probe. Man wird dann unabhängig von den Parametern, die den Faktor  $g$  beeinflussen.

#### 4. Die Reflexprofilssynthese

##### a) Experimentelle Anordnung zur Messung des Reflexprofils.

Zur Messung des Reflexprofils wurde das Verfahren nach Bradaczek und Hosemann verwendet.

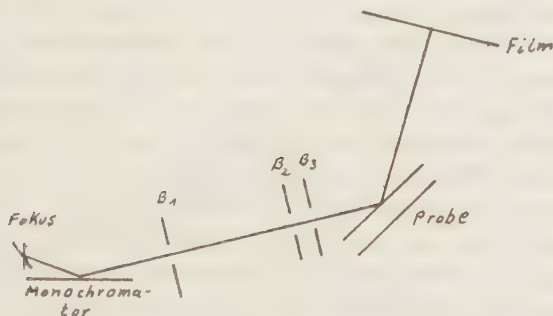


Abb.: 25

##### Meßanordnung zur Bestimmung des Reflexprofils

In Abb.: 25 ist die Meßanordnung gezeichnet. Mit Hilfe eines ebenen Ge-Monochromators, Netzebene 111, wurde die Röntgenstrahlung monochromatisiert. Der Germaniumkristall wurde mir von Czervinka<sup>22</sup> zur Verfügung gestellt. Verwendet wurde Mo-K <sub>$\alpha$</sub>  - Strahlung. Als Strahlenquelle wurde eine Röntgenfeinfokusröhre der Firma Müller des Types MCF 50 verwendet. Der Brennfleck hatte die Abmessung 0.4 X 10 mm. Es wurde eine Spannung von 50 kV und ein Röhrenstrom von 18mA eingestellt. Die Verwendung eines Ge-Monochromators bietet einige Vorteile gegenüber den sonst üblichen Quarz-Monochromatoren:

1. Das Linienprofil ist schärfer ( vergl. Czervinka<sup>22</sup>). Dadurch wird das Reflexprofil nur unwesentlich durch den Primärstrahl verbreitert. Die Auflösung wird besser.

2. Der Reflex 222 ist ausgelöscht. Dadurch kann bei sehr hohen Spannungen gearbeitet werden, da der Anteil an  $K\alpha/2$  nicht auftritt.  $K\alpha/2$  wird für Mo bei 32 kV angeregt. Die primäre Intensität kann jetzt um etwa den Faktor 5 erhöht werden. Man hat wesentlich kürzere Meßzeiten.

Der monochromatisierte Strahl wird durch das Blendensystem B1, B2, B3 nahezu parallel gemacht (Divergenz ca.  $10^{-4}$ ). Mittels B2 wird der Anteil an  $\alpha_2$  ausgeblendet. Beim "scanning" des Kristalls mit feststehendem Film integriert man über die Mosaikblockverschwenkung. Ist diese nicht zu groß (einige Minuten), so ist die Verbreiterung durch unsymmetrische Reflektion und geometrische Verschiebung des streuenden Mosaikblockes vernachlässigbar, was den Vorteil bietet, daß man nur den symmetrischen Fall zu betrachten braucht. Zur Registrierung des Reflexprofiles wurde ein Röntgenfilm verwendet. Dies hat folgenden Grund: Um das Linienprofil genau auszumessen, muß der Meßbereich sehr fein gerastert werden (bis zu  $5 \cdot 10^{-3}$  mm). Würde man mit einem Zählrohr messen, so hätte man als Zählrohreingangsspalt einen Spalt der Breite von etwa  $10^{-3}$  mm zu verwenden. Außerdem müßte für jeden Rasterpunkt ein neuer Meßprozeß eingeleitet werden. Das bedeutet bei ca. 100 Rasterpunkten, daß man für einen Reflex hundert Messungen durchführen müßte. Abgesehen von der technischen Schwierigkeit, solch einen feinen Spalt definiert herzustellen und zu justieren, wird die Meßzeit erheblich groß. Beim Film erhält man dagegen in einem Meßprozeß das gesamte Linienprofil. Eine feine Rasterung wird dadurch ermöglicht, daß man die Filmaufnahme optisch 100-fach vergrößert. Der Nachteil des Films gegenüber dem Zählrohr ist seine größere Ungenauigkeit. Man kann das Reflexprofil mit einem Fehler von etwa 5 % ermitteln. Will man höhere Genauigkeit erzielen, so wird man zum Zählrohr übergehen müssen.

Das Blendensystem mit dem Kristallhalter und dem Film wurde auf einem Siemens 2-Kreis-Goniometer mit zusätzlichem  $\omega$  - Scan montiert. Damit konnte die Probe unabhängig vom Detektor gedreht werden. Beim hier verwendeten Verfahren blieb der Detektor in fester Position. Zur Erzielung eines hohen Auflösungsvermögens wurde der Abstand Probe-Film sehr

groß gewählt ( 265 mm ).

Der Einfluß einer sehr kleinen Divergenz des Primärstrahls kann sehr beträchtlich werden. Dieser wurde von Bradaczek<sup>2</sup> bei seinem Test der hier beschriebenen Methode nicht berücksichtigt. Es zeigte sich aber, daß besonders der Absorptionskoeffizient dadurch verfälscht werden kann. Bei der hier beschriebenen Messung wurde die Divergenz in folgender Weise berücksichtigt:

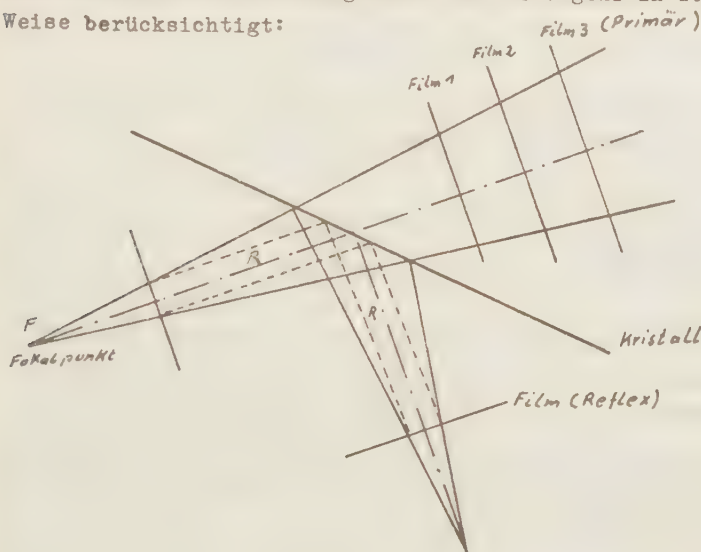


Abb.: 26

#### Eliminierung der Divergenz des Primärstrahls

Das Profil des Primärstrahles wurde nach Ausbau der Probe in verschiedenen Abständen vom Goniometermittelpunkt bei  $\vartheta = 0$  gemessen. Daraus kann man den Fokuspunkt und die Divergenz ermitteln. Der Primärstrahl kann dann auf den Abstand  $R$  vor dem Goniometermittelpunkt umgerechnet werden. Mit diesem neuen Profil kann man wie mit einem ideal parallelen Strahl rechnen (vergl. Abb.:26).

b) Der Anteil an thermisch-diffuser Streuung.

Wir betrachten den Ausdruck (3.27).

$$I_{\text{gestr.}} \sim I_0(k_1^*) + \frac{4}{\lambda^2} \frac{\tilde{k}^{\pi}}{a} I_0(k_1^*) \hat{I}_{\text{TDS}}(k_1^*)$$

mit:

$$I_0(k_1^*) = P(k_1^*) \hat{I}_{\text{KG}}(k_1^*) \hat{I}_u(k_1^*)$$

Dieser Ausdruck wurde von Bradaczek<sup>2,3</sup> und Hosemann zum Ausgang der Reflexprofilsynthese gemacht.

Setzt man:

$$I_1 = I_0 \quad \text{und} \quad I_2 = I_0 \hat{I}_{\text{TDS}} \quad (4.1)$$

So erhält man:

$$I_{\text{gestr.}} = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_2 \quad (4.2)$$

Die Funktionen  $I_1$  und  $I_2$  sind von  $-\infty$  bis  $+\infty$  definiert.

Das gemessene Profil kann jedoch nur im Bereich  $[k_1^{*1}, k_1^{*2}]$  vom Untergrund getrennt werden. In (4.2) muß also eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Bradaczek<sup>2</sup> führte sie in folgender Weise durch:

Sei:

$$A_1 = \text{Max}(I_1(k_1^{*1}), I_1(k_1^{*2}))$$

$$A_2 = \text{Max}(I_2(k_1^{*1}), I_2(k_1^{*2})).$$

Mit:

$$I'_1 = I_1 - A_1$$

$$I'_2 = I_2 - A_2 \quad \text{erhält man:}$$

$$I'_{\text{gestr.}} = \alpha_1 I'_1 + \alpha_2 I'_2$$

Jetzt werden die Funktionen  $I'_1$  und  $I'_2$  auf ihre Maxima normiert.

$$\overline{I}'_{\text{gestr.}} = \alpha_1 \overline{I}'_1 + \alpha_2 \overline{I}'_2$$

Bradaczek nahm an, daß die Maxima von  $I'_1$  und  $I'_2$  an der gleichen Stelle liegen. Das trifft jedoch nur in Näherung zu. Setzt man dies jedoch voraus, so erhält man an der Stelle des Maximums  $k_1^{0*}$ :

$$1 = \alpha_1 + \alpha_2 \quad 1 - \alpha_2 = \alpha_1$$

mit  $\alpha_2 = \alpha$  folgt:

$$\overline{I}'_{\text{gestr.}} = (1 - \alpha) \overline{I}'_1 + \alpha \overline{I}'_2 \quad (4.3)$$

Durch Variation der Parameter  $\mu$  in  $I_u$ ,  $K_G$  und  $n$  in  $I_{KG}$  und  $\alpha$  in (4.3) muß eine Anpassung an das normierte Meßprofil  $\overline{I}_{\text{Meß}}$  gefunden werden.

Das von mir verwendete Verfahren unterscheidet sich etwas von dem von Bradaczek entwickelten:

1. Berücksichtigung der Divergenz.
  2. Die Untergrundkorrektur wurde etwas verändert.
  3. Die Verschiebung des Maximums wurde berücksichtigt.
- Die Divergenzkorrektur wurde bereits im Abschnitt 4a erläutert. Sie beruht auf einer Korrektur des Primärstrahls  $P$ . Zur Beschreibung der Punkte 2 und 3 gehen wir wieder von (4.2) aus:

Die Koordinatenzuordnung von  $I_1$  und  $I_2$  ist aus den Profilen  $P$ ,  $I_{KG}$ ,  $I_u$  und  $I_{TDS}$  bekannt. Jetzt wird wieder normiert.

$$\overline{I}_{\text{gestr.}} = \alpha_1 \overline{I}_1 + \alpha_2 \overline{I}_2$$

Sei  $k_1^{0*}$  die Lage des Maximums von  $I_{\text{gestr.}}$ . Dann folgt:

$$1 = \alpha_1 \overline{I}_1(k_1^{0*}) + \alpha_2 \overline{I}_2(k_1^{0*})$$

mit  $\alpha_2 = \alpha$  folgt:

$$\alpha_1 = \frac{1 - \alpha \overline{I}_2(k_1^{0*})}{\overline{I}_1(k_1^{0*})}$$

Erst jetzt wird die Untergrundkorrektur durchgeführt:  
Dabei wurde die Frage offen gelassen, welche Seite des  
Reflexes Null gesetzt werden soll. Die entscheidende Ant-  
wort ergab jeweils das Experiment. Mit

$$A = \overline{I}_{\text{gestr.}}(k_1^{1*}) \quad : \quad \text{Untergrund links}$$

oder

$$A = \overline{I}_{\text{gestr.}}(k_1^{2*}) \quad : \quad \text{Untergrund rechts}$$

erhält man die untergrundkorrigierte Funktion:

$$\overline{I}'_{\text{gestr.}} = \frac{1 - \alpha \overline{I}_2(k_1^{0*})}{\overline{I}_1(k_1^{0*})} \overline{I}_1 + \alpha \overline{I}_2 - A$$

Nach dieser Untergrundkorrektur muß nochmals normiert wer-  
den:

$$\overline{I}'_{\text{gestr.}}(k_1^{0*}) = 1 - A$$

$$\overline{I}'_{\text{gestr.}} = \frac{1}{1-A} \overline{I}'_{\text{gestr.}}$$

Jetzt müssen ebenfalls die Parameter  $\alpha, \mu, KG$  und  $n$  variiert  
werden, bis eine Übereinstimmung mit dem normierten Meß-  
profil  $\overline{I}_{\text{Meß}}$  erreicht ist. Bei bester Übereinstimmung er-  
hält man für den Anteil an thermisch-diffuser Streuung:

$$\text{Anteil} = \frac{\alpha \int (\overline{I}_3 - \overline{I}_2(k_1^{1,2*})) dk_1^*}{(1-A) \int \overline{I}_{\text{Meß}} dk_1^*} \quad (4.4)$$

Der Suffix 1 bzw. 2 bei  $k_1^*$  muß je nach Lage des Nullpunktes  
der Untergrundkorrektur eingesetzt werden.

Zur Kontrolle kann der Anteil auch theoretisch bestimmt  
werden. Dazu verwenden wir wieder den Ausdruck (3.27).

Sind  $u, n$  und  $KG$  bekannt, so folgt für den Anteil im Inter-  
vall  $[k_1^{1*}, k_1^{2*}]$ , in dem  $\overline{I}_{\text{Meß}}$  definiert ist:

$$\text{Anteil} = \frac{A \int_{k_1^*}^{\infty} I_0 \int_{k_1^*}^{\infty} I_{TDS} dk_1^* - (k_1^{2*} - k_1^{1*}) I_0 \int_{k_1^*}^{\infty} I_{TDS} / k_1^{1*} dk_1^*}{\text{Max} \left\{ I_0 - I_0(k_1^{1*}) + A(I_0 \int_{k_1^*}^{\infty} I_{TDS} - I_0 \int_{k_1^*}^{\infty} I_{TDS} / k_1^{1*}) \right\} \int \bar{I}_{MeS} dk_1^*} \quad (4.5)$$

mit:

$$A = \frac{\tilde{4kT}}{\lambda^2 a}$$

Wie sich zeigen wird, ist die Größe des Anteils nach (4.5) relativ unabhängig von der Größe von  $n$  (vergl. dazu die Tabelle 2 in Kapitel 4c). Damit hat man zwei Möglichkeiten, den Anteil an thermisch-diffuser Streuung zu ermitteln. Der nach (4.5) berechnete Anteil kann eine wertvolle Ergänzung zu dem aus der Reflexprofilsynthese nach (4.4) sein, da die Reflexprofilsynthese bezüglich der Polydispersität nicht eindeutig zu sein braucht.

### c) Experimentelle Ergebnisse bei NaCl und LiF

Mit der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Methode wurden die Reflexprofile von verschiedenen NaCl- und LiF-Kristallen gemessen.

NaCl: 200, 400, 600, 800,

111, 222, 333, 444.

LiF : 333, 444, 555.

Höhere Reflexordnungen konnten nicht mehr gemessen werden, da der Zeitaufwand zu groß wurde. So wurde z.B. der Reflex NaCl 1000 150 Stunden belichtet. Die maximale Schwärzung des Filmes war kleiner als 0.1. Da man aber für eine zuverlässige Auswertung eine Schwärzung im

Maximum von mindestens 0.3 benötigt, hätte man eine Belichtungszeit von 450 Stunden, etwa 19 Tagen, verlangen müssen, und auch dann wären die Fehler in den Füßen der Reflexe noch beträchtlich. Hinzu kommt, daß man zur Profilbestimmung mindestens drei Filme, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, heranziehen muß. Das bedeutet, daß man für den NaCl 1000- Reflex eine Meßzeit von mindestens 60 Tagen erwarten müßte. In dieser Zeit darf sich der Primärstrahl nicht verändern. Bei noch höherer Reflexordnung wird die Meßzeit noch beträchtlich höher. Deswegen mußte die Messung abgebrochen werden. Zur Berücksichtigung des Anteils an thermisch-diffuser Streuung bei höheren Reflexen wurden die gemessenen Werte aufgetragen und zu den höheren Reflexen extrapoliert. Ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten nach (4.5) wurde dann anschließend durchgeführt.

Der Primärstrahl wurde vor und nach jeder Reflexmessung neu aufgenommen. Waren die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen ( 5% ), so wurde die Messung als "gut" bezeichnet und zur Profilsynthese der Mittelwert herangezogen. Zur Vermeidung einer thermischen Veränderung der Blenden und damit des Primärstrahles, wurde der Raum, in dem die Messungen durchgeführt wurden, auf  $20 \pm 1$  °C konstant gehalten.

In der folgenden Photographie ist das Goniometer mit dem Blendensystem abgebildet. (Abb. 27).

Zur Fehlerdiskussion wurden für die Reflexe NaCl 200, 400, 222 und LiF 444 verschieden Meßkurven gezeichnet. In den folgenden Abb.: 28 - 31 sind sie dargestellt. Für NaCl ist die Übereinstimmung sehr gut, wenn man berücksichtigt, daß die Halbwertsbreite sehr klein ist (ca. 0.14 mm). Man befindet sich hier an der Grenze des Auflösungsvermögens des Photometers. Die großen Abweichungen der beiden Reflexe NaCl 400 in den Füßen stammen daher, daß für die gekreuzte Kurve eine extrem niedrige Schwärzung vorlag. Das macht sich dann in den Füßen der Reflexe besonders stark bemerkbar. Zur Auswertung wurden Kurven mit solch geringer Schwärzung nicht



Abb.: 27 Siemens-Goniometer mit dem Blendensystem und dem Zählrohr.

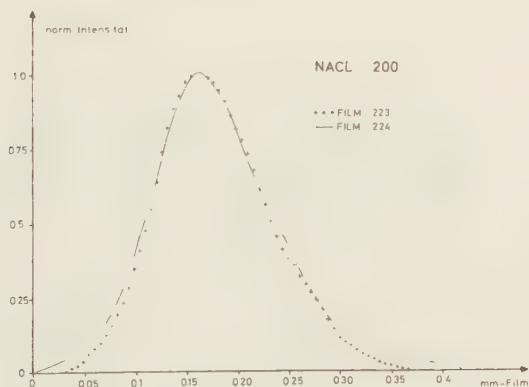


Abb.: 28 Photometerkurve des Reflexes NaCl 200. Zwei verschiedene Messungen.

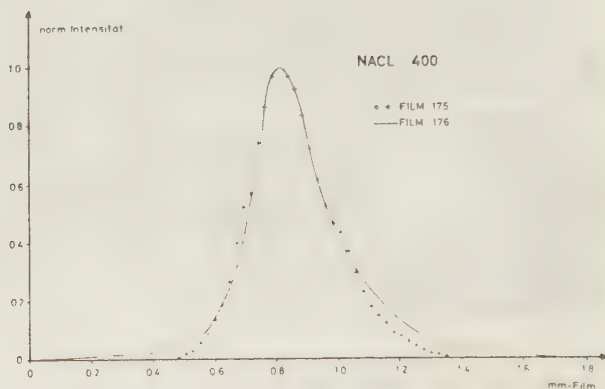


Abb.: 29 Photometerkurve des Reflexes NaCl 400.  
Zwei verschiedene Messungen.

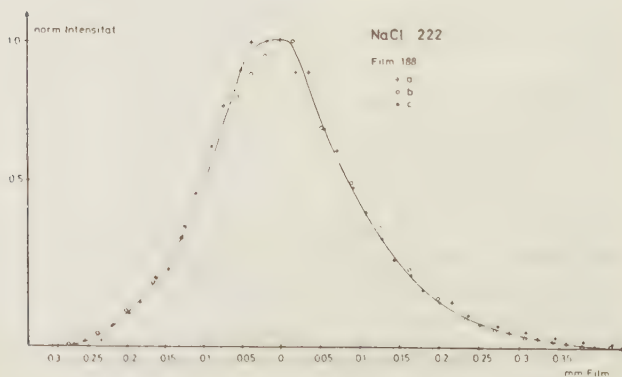


Abb.: 30 Photometerkurve des Reflexes NaCl 222.  
Drei verschiedene Messungen.

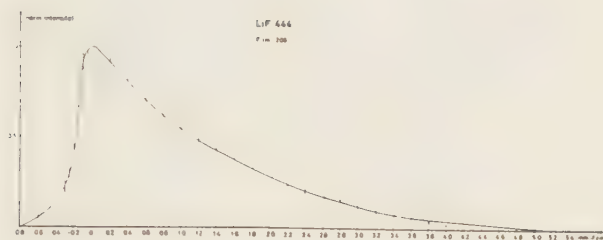


Abb.: 31 Photometerkurve des Reflexes LiF 444 mit eingetragenen Fehlerbalken aus vier Messungen.

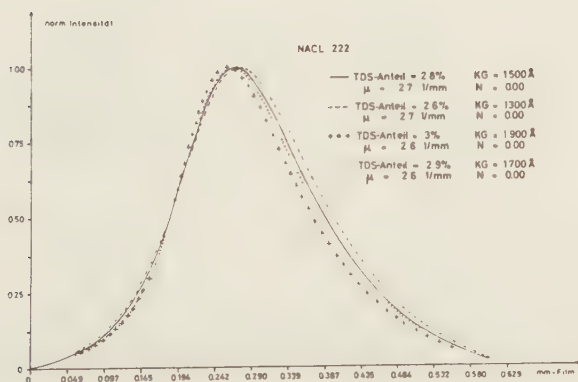


Abb.: 32 Verschiedene synthetische Profile von NaCl 222.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

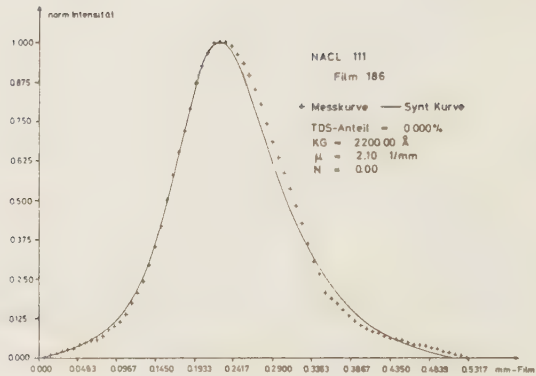


Abb.: 33a NaCl 111. Meß- und synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

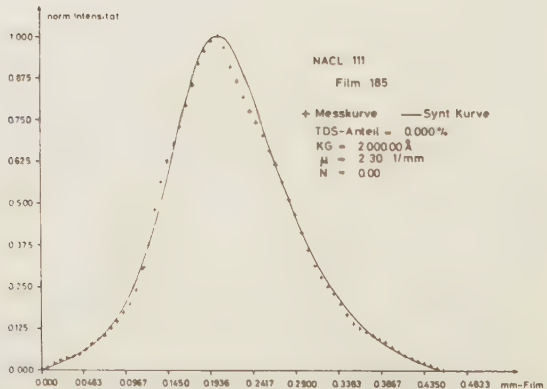


Abb.: 33b NaCl 111. Meß- und synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

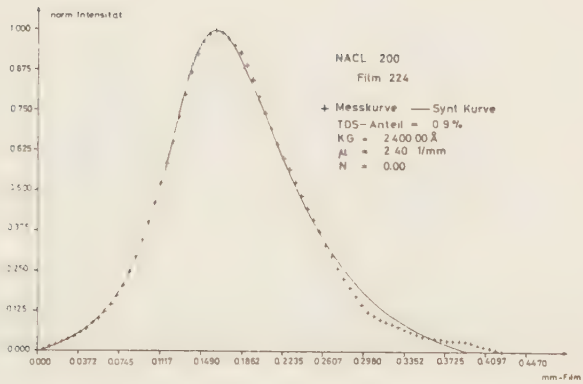


Abb.: 34a NaCl 200. Meß- und synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

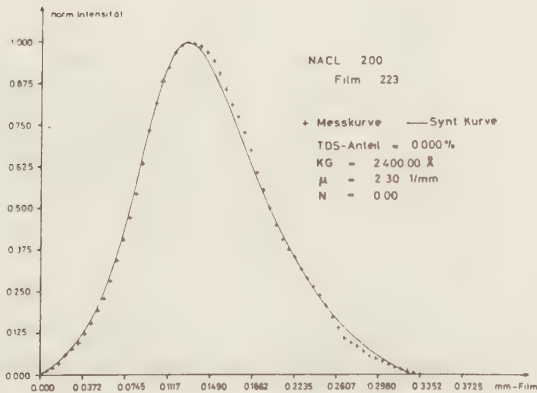


Abb.: 34b NaCl 200. Meß- und synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

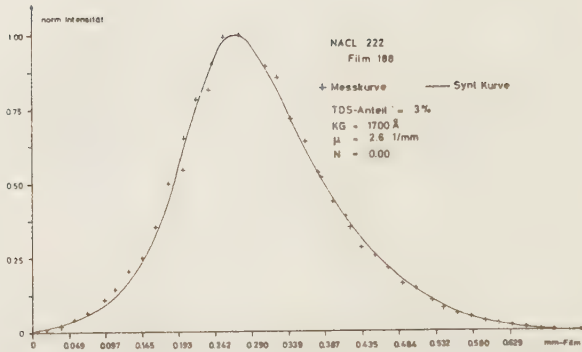


Abb.: 35 NaCl 222. Meß- und synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

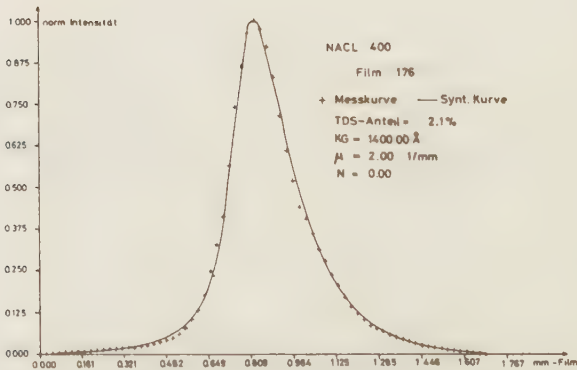


Abb.: 36 NaCl 400. Meß- und synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

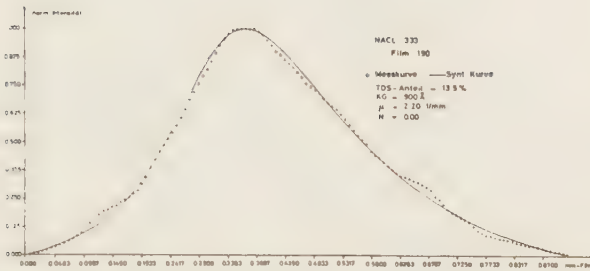


Abb.: 37 NaCl 333. Meß- und synthetische Profile bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

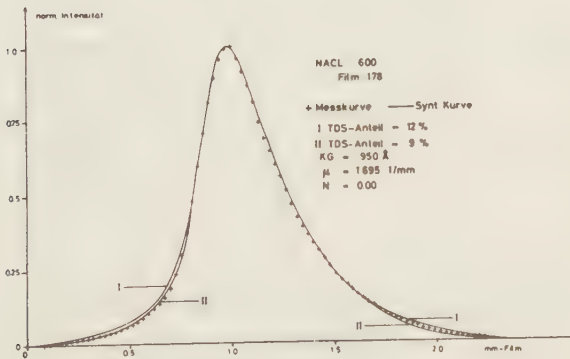


Abb.: 38 NaCl 600. Meß- und verschiedene synthetische Profile.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

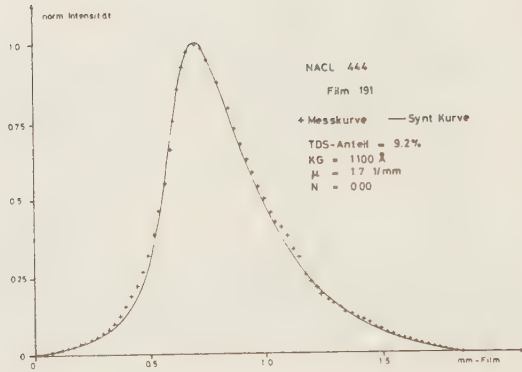


Abb.: 39 NaCl 444. Meß- und synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

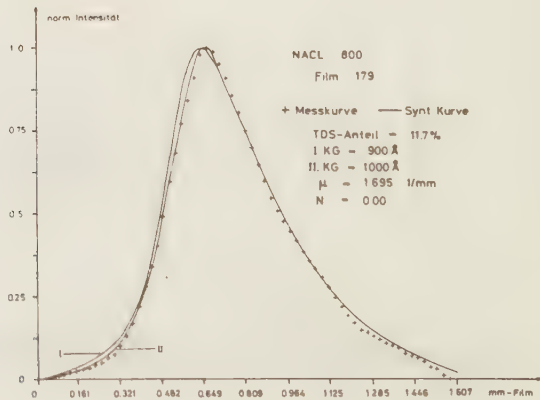


Abb.: 40 NaCl 800. Meß- und verschiedene synthetische Profile.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

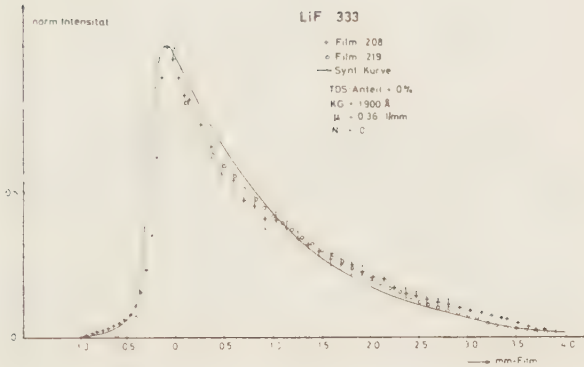


Abb.: 41 LiF 333. Verschiedene Meßprofile und das zugehörige synthetische Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

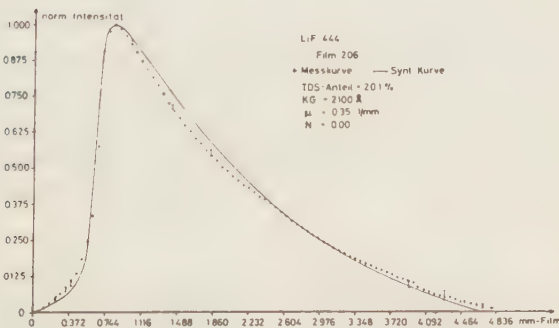


Abb.: 42a LiF 444. Meß- und synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

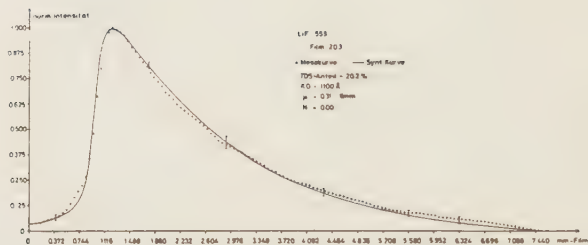


Abb.: 42b LiF 555. Meßprofil mit Fehlerbalken. Synthetisches Profil bei bester Anpassung.  $N=n$  in Gleichung 2.9.

verwendet. Aus den beiden anderen Reflexen ( NaCl 222 und LiF 444) erkennt man, daß auch bei höherer Reflexordnung die Abweichungen sehr klein gemacht werden können. Als Fehler für die Reflexprofile wurde ein Wert von ca. 5 % angenommen. Das entspricht etwa den Abweichungen in den gezeigten Abbildungen.

Zur Bestimmung des Einflusses der Parametervariation bei der Profilsynthese wurde der Fall NaCl 222 untersucht. In der Abb.: 32 ist das Reflexprofil für verschiedene Parameter gezeichnet. Da die Lage des Maximums nicht genau bekannt war (Meßfehler), sind die Kurven etwas gegeneinander verschoben, so daß die Abweichungen untereinander minimal sind.

Die synthetisierten Reflexe bei bester Anpassung sind dargestellt in den Abbildungen: 33 - 42.

Die Messungen wurden bis auf den Reflex NaCl 200 bei 48 kV und 14 mA durchgeführt. Bei NaCl 200 wurde Strom und Spannung heruntergeregelt, da dieser Reflex schon beim einmaligen Durchdrehen im anderen Fall überbelichtet war. Der Goniometerradius betrug 265 mm. Die Winkelgeschwindigkeit der Kristalldrehung hatte einen Wert von  $1/4^{\circ}/\text{min}$ . Die Primärstrahlänge und der maximale Drehwinkel wurden verschieden gewählt. Diese Größen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Divergenzkorrektur des Primärstrahles soll in einem Falle als Beispiel durchgeführt werden.



$$r_2 = 265 \text{ mm}$$

$$r_1 = 60 \text{ mm}$$

$$F_1 = 13.4 \text{ dx}$$

$$F_2 = 24.3 \text{ dx}$$

$$dx = 5.58 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$$

Sei M der Goniometermittelpunkt und F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> die Halbwertsbreiten der beiden Primärstrahlen. Dann gilt:

$$\chi = \frac{F_2 - F_1}{|r_1| + |r_2|} = 1.87 \cdot 10^{-4}$$

$$r = \frac{F_1}{\alpha} = 400 \text{ mm}$$

Der Primärstrahl soll auf den Abstand -265 mm vor dem Goniometermittelpunkt bezogen werden. Das bedeutet, daß der Primärstrahl auf den Abstand  $r^*$  vom Fokuspunkt umgerechnet werden muß.

$$r^* = r + r_1 - 265 = 195 \text{ mm.}$$

Sei  $dx$  ein Abstand auf dem Film  $F_1$ , so entspricht diesem in  $r^*$  der Abstand  $dx^*$ .

$$dx^* = r^*/r \, dx = 0.49 \, dx.$$

In der folgenden Abb. sind die Profile für die Abstände  $r$ ,  $r+r_1+r_2$  und  $r^*$  vom Fokuspunkt gezeichnet.

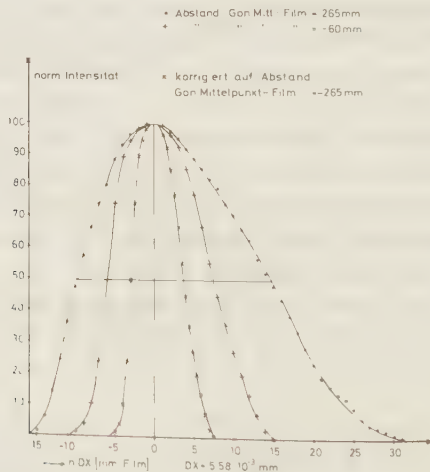


Abb.: 43. Primärprofile in verschiedenen Abständen.

Als Ergebnis erhält man: Abstand Fokuspunkt - M = 460 mm  
 Divergenz =  $1.87 \cdot 10^{-4}$ . Der Fokuspunkt entspricht etwa dem Brennfleck der Röntgenröhre.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Profilsynthese für NaCl aufgetragen ( A = Reflexlänge,  $\alpha$  = Drehwinkel) .

| Reflex | mm<br>A | Grad<br>$\alpha$ | $\mu[\text{mm}^{-1}]$ | Anteil<br>exp. | TDS [%]<br>theor. | KG [ $\text{\AA}$ ] | n |
|--------|---------|------------------|-----------------------|----------------|-------------------|---------------------|---|
| 111    | 8       | 6                | 2.3                   | 0              | 0.6               | 2200                | 0 |
| 111    | 8       | 6                | 2.1                   | 0              | 0.6               | 2200                | 0 |
| 200    | 6       | 7.5              | 2.3                   | 0              | 0.9               | 2400                | 0 |
| 200    | 6       | 7.5              | 2.4                   | 0.9            | 0.9               | 2400                | 0 |
| 222    | 8       | 10               | 2.6                   | 3              | 3.5               | 1700                | 0 |
| 400    | 7       | 15               | 2.0                   | 2.1            | 2.7               | 1400                | 0 |
| 333    | 8       | 10               | 2.2                   | 13.5           | 12.9              | 900                 | 0 |
| 600    | 7       | 15               | 1.7                   | 9              | 9.3               | 950                 | 0 |
| 444    | 8       | 10               | 1.7                   | 9.2            | 11.3              | 1100                | 0 |
| 800    | 7       | 15               | 1.7                   | 11.7           | 13.9              | 950                 | 0 |

Die Größe A ist in mm und der Winkel  $\alpha$  in Grad angegeben.

Tabelle 1 . Ergebnisse der Profilsynthese. NaCl.

Um auch die höheren Reflexordnungen zu erfassen, ist in der Abb.: 44 der Anteil an thermisch-diffuser Streuung über  $b^2$  aufgetragen. Die höheren Reflexordnungen wurden extrapoliert.

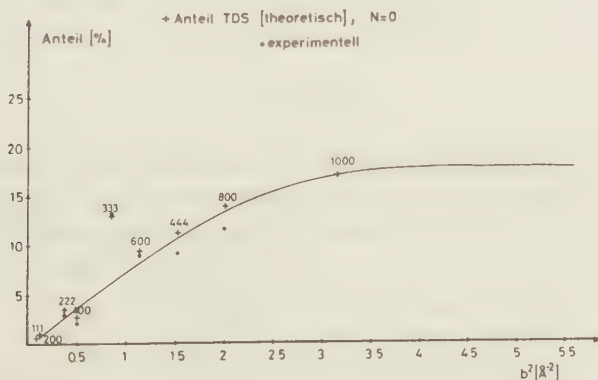


Abb.: 44 Anteil an thermisch-diffuser Streuung.  
N=n in Gleichung 2.9.

Tabelle 2: Anteil an TDS als Funktion der Polydispersität. (NaCl)

| Reflex | n=0<br>Anteil(%) | n=∞<br>Anteil(%) | KG(Å) | $\mu(\text{mm}^{-1})$ |
|--------|------------------|------------------|-------|-----------------------|
| 111    | 0.6              | 0.4              | 2000  | 2.3                   |
| 200    | 0.92             | 0.61             | 2400  | 2.35                  |
| 222    | 3.45             | 2.32             | 1600  | 2.6                   |
| 222    | 3.27             | 2.23             | 1600  | 2.8                   |
| 222    | 3.16             | 2.12             | 1600  | 3.0                   |
| 400    | 2.66             | 1.85             | 1400  | 2.0                   |
| 333    | 12.94            | 8.69             | 900   | 2.2                   |
| 600    | 9.34             | 6.54             | 900   | 1.7                   |
| 444    | 11.28            | 8.07             | 1100  | 1.7                   |
| 800    | 13.92            | 9.82             | 900   | 1.7                   |
| 1000   | 17.20            | 13.08            | 900   | 1.7                   |

Wie man aus der Tabelle 1 ersehen kann, nimmt die Kristallitgröße mit wachsender Reflexordnung ab. Das hat folgenden Grund: Für kleine Reflexordnungen ist der Braggwinkel klein. Daher ist der Einfluß der Oberfläche groß. Der Primärstrahl muß nämlich einen sehr weiten Weg zurücklegen, um in tiefere Schichten zu gelangen. Bei hoher Reflexordnung wird der Beitrag der tiefen Schichten zunehmen und von einer Grenze an überwiegen. Wie in früheren Untersuchungen (vergl. Diplomarbeit Urban<sup>23</sup>) gezeigt wurde, ist die Struktur der Oberfläche von ihrer Bearbeitung abhängig. Es wurde jedoch im Falle von NaCl gezeigt, daß beim Schleifen der Oberfläche zunächst kleine Mosaikblöckchen entstehen, die bei Alterung des Kristalls (einige Tage bis Wochen) wachsen, bis sie zu einem Grenzwert gelangen. Dann bleiben sie konstant. Eine unbearbeitete Oberfläche wird sich also nicht mehr merklich verändern, wenn die Umweltveränderungen (z.B. Temperaturschwankungen) nicht zu groß werden. Das Innere des Kristalls wird durch diese Oberflächenveränderungen nur unwesentlich beeinflusst. Nach den hier erhaltenen Ergebnissen sind die Mosaikblöckchen an der Oberfläche wesentlich größer als die des Inneren. Vom 333-Reflex an kann man innerhalb der Meßfehler keine Veränderungen mehr feststellen. Sei  $l$  die Halbwertslänge des Primärstrahles, d.h. der zurückgelegte Weg im Kristall, bei dem die Intensität auf den Wert  $1/e$  der einfallenden Intensität vor Auftreffen auf den Kristall abgesunken ist.  $d$  ist dann die Dicke der durchstrahlten Schicht:

$$d = 1/\mu \cdot \sin \vartheta$$

Als Oberfläche kann dann der Bereich bezeichnet werden, für den die Kristallitgröße noch nicht konstant ist. Diese Schichtdicke liegt im untersuchten Fall zwischen den Reflexen 400 und 333.

$$1/\mu \sin \vartheta / 400 \leq d_{\text{Oberfläche}} \leq 1/\mu \sin \vartheta / 333$$

Setzt man die Werte von  $\mu$  und  $\vartheta$  ein, so erhält man:

$$(1/\mu \sin \vartheta)_{400} = 0.125 \text{ mm}$$

$$(1/\mu \sin \vartheta)_{333} = 0.149 \text{ mm}$$

$$(1/\mu \sin \vartheta)_{600} = 0.223 \text{ mm}$$

$$(1/\mu \sin \vartheta)_{800} = 0.312 \text{ mm}$$

Beim Absorptionskoeffizienten ist der Einfluß an Sekundärextinktion für kleine Reflexordnungen groß. Mit der Beziehung  $\mu = \mu_0 + \varepsilon$  ergibt sich mit dem Wert  $\mu_0 = 16.95 \text{ cm}^{-1}$  bei NaCl folgende Tabelle:

| Reflex | $\varepsilon \text{ (mm}^{-1}\text{)}$ |
|--------|----------------------------------------|
| 111    | 0.6                                    |
| 111    | 0.4                                    |
| 200    | 0.6                                    |
| 200    | 0.7                                    |
| 222    | 0.9                                    |
| 400    | 0.3                                    |
| 333    | 0.5                                    |
| 600    | 0                                      |

Man erkennt, daß es sich hier um ein völlig unregelmäßiges Verhalten handelt. Wir hatten vorher den Zusammenhang zwischen Kristallitgröße, Winkelverschwenkung und Divergenz des Primärstrahles mit der Absorption behandelt. In der obigen Tabelle sind zwei verschiedene Kristalle enthalten (111 und 100). Da die Schichten, die zur Reflektion beitragen, für die verschiedenen Reflexordnungen unterschiedlich sind, kann man ein geordnetes Verhalten von  $\varepsilon$  nicht erwarten, zumal auch die Messungen verschiedene Kristallitgrößen ergaben. Vom Reflex 600 an aufwärts konnte eine Abweichung von  $\mu_0$  jedoch nicht mehr festgestellt werden. Aus den hier beschriebenen Gründen ist es also notwendig, speziell für die niedrigen Reflexordnungen, den wahren Absorptionskoeffi-

zienten für jeden Reflex unabhängig voneinander zu bestimmen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Profilsynthese einiger Reflexe von LiF, wie man sie aus den Abb.: 41, 42a, 42b erhält, zusammengestellt:

LiF:

| Reflex | A(mm) | $\alpha$ (Grad) | $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ) | Anteil( %) | KG(Å) | n |
|--------|-------|-----------------|---------------------------|------------|-------|---|
| 333    | 16    | 5               | 0.36                      | 0          | 1900  | 0 |
| 444    | 16    | 5               | 0.35                      | 20.1       | 2100  | 0 |
| 555    | 16    | 5               | 0.31                      | 20.2       | 1100  | 0 |

Tabelle 3. Ergebnisse der Profilsynthese bei LiF.

Der Wert von  $\mu_0$  wurde zusätzlich experimentell bestimmt. Es wurde die Intensität in Durchstrahlung gemessen, wobei der Kristall nicht in reflektionsfähiger Lage war. Er ergab sich zu:

$$\mu_0 = 0.3006 \pm 0.1\% \text{ mm}^{-1}$$

## 5. Messung der Integralintensität

### a) Beschreibung der Methode

Zur Messung der Integralintensität wurde das gleiche Verfahren angewandt, wie es in Abschnitt 4a beschrieben wurde. Der einzige Unterschied bestand darin, daß zur Registrierung der Intensität ein Szintillationszähler verwendet wurde. Im Gegensatz zum Film mißt man dann die gestreute Intensität als Funktion des Drehwinkels beim Durchdrehen des Kristalls, während beim Film über die Drehung des Kristalls integriert wird. Das Zählrohrfenster war soweit geöffnet, daß die gesamte gestreute Strahlung aufgefangen wurde. Sei  $I(x, z, \alpha)$  die Intensität, die beim Drehwinkel  $\alpha$  auf die Zählroherebene  $x, z$  auffällt, so besteht der Unterschied der beiden Verfahren in folgenden Ausdrücken:

#### 1. Filmmethode:

$$I_{\text{gestr.}}^{(x, z)} = \int I(x, z, \alpha) d\alpha$$

#### 2. Zählrohrmethode:

$$I_{\text{gestr.}}^{(\alpha)} = \int I(x, z, \alpha) dx dz$$

Der Kristall pendelt um den Glanzwinkel  $\mathcal{J}$  um  $\pm \alpha$ . Als Hochspannungsgenerator wurde ein hochstabilisiertes Gerät der Firma Müller, Mikro 1011, mit einer Konstanz in Strom und Spannung von  $\pm 0.1\%$  bei  $10\%$  Netzschwankung verwendet. Die Registrierung der Intensität wurde im laufenden Betrieb des Kristalls mit einer "Tandemschaltung" durchgeführt. Dazu wurden zwei Zähler verwendet, die abwechselnd die in den Szintillationszähler einfallenden Impulse über einen gewissen Zeitraum  $\tau$  zählten. Dabei wurden Verluste durch Ausdruckzeiten vermieden. Zur Registrierung wurde eine Phillips - Elektronik mit Szintillationszähler verwendet. Die Ausgabe erfolgte über einen Lochstreifen, der von einer Rechenmaschine ICL 1909 weiterverarbeitet wurde.

Zur Auswertung von Integralintensitäten, die nach dieser Methode gemessen wurden, eignet sich am besten das Verfahren nach Hosemann<sup>4</sup> und Schoknecht. Es wurde hier angewandt und soll an dieser Stelle skizziert werden:

Für die Integralintensität gilt:

$$R_1 = \frac{E \omega}{I_0 q} = \frac{v}{q} Q$$

$I_0$  ist die Primärintensität,  $q$  ihr Querschnitt, der so klein gewählt wird, daß nur ein Teil der Kristalloberfläche ausgeleuchtet wird.  $E$  ist die gestreute Energie beim einmaligen Durchdrehen des Kristalls.  $\omega$  ist die Winkelgeschwindigkeit der Kristalldrehung.  $v$  ist das durchstrahlte Volumen. Damit erhält man dann:

$$R_1 = \frac{Q}{2\mu} \left( 1 + \frac{t_E \varphi}{t_E \varphi} \right) \quad (5.1)$$

$\varphi$  ist der Winkel, den die untersuchte Netzebene mit der Oberfläche des Kristalls bildet.  $\mu$  ist der wahre Absorptionskoeffizient. Für  $Q$  gilt nach Hosemann<sup>4</sup> und Schoknecht folgende Beziehung:

$$Q = f_e^2 f_v^2 \frac{\lambda^3}{2\pi^2 v_r^2} |f(b_h)|^2 \quad (5.2)$$

mit:  $f_e^2 = (e^2/(m_0 c^2))^2 = 7.95 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$  : Thomson-Faktor.

$f_v^2$  ist der Polarisationsfaktor. Als Monochromator wurde ein Ge-Kristall verwendet, der von Czervinka<sup>22</sup> zur Verfügung gestellt wurde. Nach Czervinka<sup>22</sup> zeigte er ein dynamisches Verhalten. Damit wird der Polarisationsfaktor in diesem Fall:

$$f_v^2 = \frac{1 + |\cos 2\vartheta_{mo}| |\cos^2 2\vartheta|}{1 + |\cos 2\vartheta_{mo}|}$$

$\vartheta_{mo}$  = Glanzwinkel der Reflektion vom Monochromator.

$\vartheta$  = Glanzwinkel der Probe.

Hierbei konnte auf eine Messung des Polarisationsfaktors verzichtet werden, da das dynamische Verhalten durch die

Untersuchungen von Czervinka<sup>22</sup> bekannt war. In vielen Fällen bildet man den Mittelwert des dynamischen und kinematischen Polarisationsfaktors, was zu zusätzlichen Fehlern bis zu 2% führt.

$v_r$  in Gleichung (5.2) bedeutet das Volumen der Elementarzelle.

Mit (5.1) und (5.2) läßt sich die Größe  $|f(b_h)|^2$  bestimmen, wenn  $I_0$ ,  $q$ ,  $\omega$ ,  $E$  und  $\mu$  bekannt sind.  $E$  ist hierbei die gestreute Energie bei der Nullphononenstreuung. Da man aber bei der Messung den Anteil an thermisch-diffuser Streuung (MEhrphononenstreuung) miterhält, muß dieser abgezogen werden. In Abschnitt 4 wurde ein Verfahren zur relativen Messung des Anteils an thermisch-diffuser Streuung angegeben. Der Wert von  $E$  läßt sich unter Kombination einer Profil- und Intensitätsmessung, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden müssen, bestimmen. Dabei erhält man außerdem den benötigten wahren Absorptionskoeffizienten.

Bei der Messung von  $E$  mußte eine Untergrundkorrektur gemacht werden. Diese wurde in folgender Weise durchgeführt: Bei der Messung der "rocking-curve", gestreute Intensität als Funktion des Drehwinkels, wird der Kristall solange durchgedreht, bis der Energieverlauf linear ist. Die Randbereiche wurden durch eine Ausgleichsgerade verbunden, wobei als Stützstellungen zur Berechnung der Ausgleichsgeraden etwa 15 bis 40 Punkte verwendet wurden. Es handelte sich also um eine lineare Untergrundkorrektur. Diese Methode reicht, wie schon Schoknecht zeigte, im Rahmen der Fehlergrenzen aus. Um einen kleinen Fehler zu erhalten, wurde dieses Verfahren mehrmals pro Reflex durchgeführt.

Für die Strukturamplitude bei NaCl gilt:

$$\begin{aligned} f(b_h) &= 4 F_{\text{Na+Cl}} = 4(F_{\text{Cl}} + F_{\text{Na}}) & h,k,l \text{ gerade} \\ f(b_h) &= 4 F_{\text{Cl-Na}} = 4(F_{\text{Cl}} - F_{\text{Na}}) & h,k,l \text{ ungerade} \\ f(b_h) &= 0 & h,k,l \text{ gemischt.} \end{aligned}$$

(5.3)

Nach Hosemann<sup>4</sup>, Schoknecht macht man für  $F_{\text{Cl}}$  und  $F_{\text{Na}}$  eine Gaussanalyse zur Vermeidung des Abbrucheffektes.

$$\begin{aligned} F_{Cl} &= \sum_i A_i e^{-(\pi \alpha_i b)^2} \\ F_{Na} &= \sum_i B_i e^{-(\pi \beta_i b)^2} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Daraus erhält man durch Fouriertransformation die Elektronendichte jedes Ions:

$$\begin{aligned} \rho_{Cl} &= \sum_i \frac{A_i}{\pi^{3/2} \alpha_i^3} e^{-(x/\alpha_i)^2} \\ \rho_{Na} &= \sum_i \frac{B_i}{\pi^{3/2} \beta_i^3} e^{-(x/\beta_i)^2} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Mit Hilfe der Gitterpunktfunktion  $z^1(x)$  folgt die Elektronendichte für den Kristall:

$$\rho_{\infty}(x) = \rho_{Cl}(x) \wedge z^1(x) + \rho_{Na}(x) \wedge z^1(x-a/2) \quad (5.7)$$

## b) Ergebnisse der Messung bei NaCl.

### 1. Messung der Primärintensität.

Prinzipiell wurde die Primärintensität bei der gleichen Spannung und dem gleichen Strom gemessen wie die entsprechende Reflexintensität. Dabei wurde vor und nach jeder Reflexmessung die Primärintensität kontrolliert und der Mittelwert aus diesen beiden Meßreihen zur Auswertung verwendet. Zur Abschwächung der Primärimpulsrate wurden Al-Filter gleicher Dicke von ca. 1mm verwendet. Um unabhängig von einer Dickenmessung des Filters zu werden, wurde der Filterfaktor der einzelnen Filter gemessen:  
z.B.: Es sei: Filter1 F1 und Filter2 F2. Dann gilt für die Intensität:

$$I_{F1} = I_0 e^{-(\mu d)_{F1}}$$

$$I_{F2+F1} = I_0 e^{-(\mu d)_{F2}} e^{-(\mu d)_{F1}}$$

Daraus folgt:

$$I_{F1}/I_{F1+F2} = e^{(\mu d)_{F2}}$$

Damit ist der Filterfaktor des Filters F2 bestimmt. Zur Kontrolle wurden diese Messungen in verschiedenen Zeitabständen wiederholt, damit etwaige Beschädigungen der Filter sofort erkannt werden konnten.

Um von einer Totzeitkorrektur der Zähleinheit unabhängig zu werden, wurden Impulsraten höher als  $5 \cdot 10^3$  Imp./sec vermieden. Da die Totzeit der Elektronik und des Zählers in der Größenordnung  $10^{-6}$  sec. liegt, erhält man einen Fehler in den ungünstigsten Fällen von  $\leq 0.5$  %.

Es wurde mit einem Diskriminator gearbeitet, der auf eine Kanalbreite von 100 % des Maximums der  $K_{\alpha}$  - Linie eingestellt war. Diese relative Breite konnte gewählt werden, da durch die Unterdrückung von  $\lambda/2$  - Anteilen bei Ge-Monochromatoren keine Verfälschung der Meßergebnisse auftreten konnten. Diese Breite reichte aus, Untergrundrauschen und Leerstreuung nicht mehr zu registrieren.

## 2. Messung der Reflexintensität:

Die Reflexintensität wurde ohne Filter gemessen. Die Kristalldrehgeschwindigkeit betrug:

$$\omega = 0.7272 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Meßzeitintervalle lagen bei verschiedenen Werten. I.A. waren sie nicht größer als 10sec und nicht kleiner als 4sec.. Der Schwenkwinkel  $\alpha$  wurde auch für verschiedene Reflexe verschieden eingestellt. Er lag bei etwa  $\pm 5$  bis  $\pm 15^\circ$ . In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Meßergebnisse wiedergegeben. Neben den Werten von  $I_{0q}$  und E und ihren Fehlern ist auch der Winkel  $\varphi$  (Winkel zwischen Netzebene und Oberfläche), die Intervallzeit  $\tau$ , der Drehwinkel  $\alpha$  und Strom und Spannung eingetragen. Die Proben wurden abgesehen von dem 100-Kristall von der Firma Halle geschliffen. Bei dem 100-Kristall handelt es sich um einen Spaltkristall,

Tab.: 4

| Kristall | Reflex | $\varphi$ | $I_0$ (Imp/sec)    | $\Delta I_0$ (%) | E (Imp)            | $\Delta E$ % | $R_1$                 | $\Delta R_1$ (%) | $\tau$ (sec) | $\alpha$ | kV | mA |
|----------|--------|-----------|--------------------|------------------|--------------------|--------------|-----------------------|------------------|--------------|----------|----|----|
| (111)    | 111    | 0         | $4.107 \cdot 10^5$ | 0.04             | $2.414 \cdot 10^5$ | 0.26         | $4.275 \cdot 10^{-5}$ | 0.3              | 10.29        | 6        | 48 | 14 |
| (100)    | 200    | 0         | $6.656 \cdot 10^4$ | 0.2              | $4.518 \cdot 10^5$ | 0.3          | $4.935 \cdot 10^{-4}$ | 0.5              | 10.29        | 5        | 36 | 6  |
| (111)    | 222    | 0         | $3.025 \cdot 10^5$ | 0.2              | $7.053 \cdot 10^5$ | 0.6          | $1.695 \cdot 10^{-4}$ | 0.6              | 10.29        | 7        | 48 | 14 |
| (100)    | 400    | 0         | $3.753 \cdot 10^5$ | 0.1              | $5.776 \cdot 10^5$ | 0.8          | $1.116 \cdot 10^{-4}$ | 1.1              | 100.29       | 15       | 48 | 14 |
| (110)    | 331    | 13.3      | $3.025 \cdot 10^5$ | 0.3              | $1.588 \cdot 10^4$ | 3.6          | $3.818 \cdot 10^{-6}$ | 4.0              | 4.29         | 5        | 48 | 14 |
| (111)    | 333    | 0         | $4.107 \cdot 10^5$ | 0.04             | $1.907 \cdot 10^4$ | 0.9          | $3.378 \cdot 10^{-6}$ | 1.0              | 10.29        | 10       | 48 | 14 |
| (100)    | 600    | 0         | $3.773 \cdot 10^5$ | 0.4              | $1.464 \cdot 10^5$ | 0.7          | $2.828 \cdot 10^{-5}$ | 1.0              | 40.29        | 15       | 48 | 14 |
| (111)    | 444    | 0         | $3.978 \cdot 10^5$ | 0.1              | $8.821 \cdot 10^4$ | 0.7          | $1.612 \cdot 10^{-5}$ | 0.8              | 10.29        | 10       | 48 | 14 |
| (100)    | 800    | 0         | $3.773 \cdot 10^5$ | 0.44             | $3.853 \cdot 10^4$ | 0.4          | $7.444 \cdot 10^{-6}$ | 0.7              | 40.29        | 15       | 48 | 14 |
| (111)    | 555    | 0         | $3.978 \cdot 10^5$ | 0.1              | $2.998 \cdot 10^3$ | 1.6          | $5.495 \cdot 10^{-7}$ | 2.0              | 10.29        | 10       | 48 | 14 |
| (100)    | 1000   | 0         | $3.766 \cdot 10^5$ | 0.3              | $1.012 \cdot 10^4$ | 1.5          | $1.954 \cdot 10^{-6}$ | 1.8              | 40.29        | 15       | 48 | 14 |
| (111)    | 666    | 0         | $3.978 \cdot 10^5$ | 0.1              | $7.395 \cdot 10^3$ | 1.0          | $1.331 \cdot 10^{-6}$ | 1.3              | 10.29        | 10       | 48 | 14 |
| (100)    | 1200   | 0         | $3.766 \cdot 10^5$ | 0.3              | $2.47 \cdot 10^3$  | 2.5          | $4.77 \cdot 10^{-7}$  | 2.5              | 20.29        | 15       | 48 | 14 |
| (111)    | 777    | 0         | $3.978 \cdot 10^5$ | 0.1              | $1.84 \cdot 10^2$  | 2.0          | $3.24 \cdot 10^{-8}$  | 2.0              | 10.29        | 10       | 48 | 14 |
| (111)    | 888    | 0         | $4.052 \cdot 10^5$ | 0.6              | $6.42 \cdot 10^2$  | 4.0          | $1.16 \cdot 10^{-7}$  | 4.0              | 10.29        | 10       | 48 | 14 |
| (100)    | 1400   | 0         | $3.766 \cdot 10^5$ | 0.3              | $3.33 \cdot 10^2$  | 4.0          | $1.61 \cdot 10^{-7}$  | 4.0              | 20.29        | 15       | 48 | 14 |

dessen Oberfläche mit Schleifpulver geschliffen und mit 96% Alkohol gereinigt wurde.

Die Fehler in der vorstehenden Tabelle wurden in folgender Weise ermittelt:

Sei  $n$  die Zahl der Messungen und  $\bar{I}$  der Mittelwert der  $n$  Messungen. Dann wird das Schwankungsquadrat definiert durch:

$$\Delta_k^2 = (I_k - \bar{I})^2$$

Bei der Primärmessung wurde der mittlere Fehler des Mittelwertes bestimmt:

$$\overline{\Delta \bar{I}} = \sqrt{\frac{\sum \Delta_k^2}{n(n-1)}}$$

Bei der Reflexintensität wurde dagegen der mittlere Fehler der Einzelmessung angegeben:

$$\overline{\Delta E} = \sqrt{\frac{\sum \Delta_k^2}{n-1}}$$

Für  $R_1$  kann dann mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes der mittlere Fehler bestimmt werden.

## 6. Der Strukturfaktor und die Elektronendichte im NaCl

Mit den in Kapitel 4 und 5 erhaltenen Ergebnissen ist es möglich, die Strukturfaktoren zu berechnen. Im Kapitel 5 wurden die Werte von  $R_i$  ermittelt, die mit dem Absorptionskoeffizienten und dem Anteil an TDS korrigiert werden müssen, die in Kapitel 4 erhalten wurden.

Nach Formel (5.1) erhält man den Wert von  $Q$ . Sei  $R_i^{\text{Mess}}$  der erhaltene Meßwert von  $R_i$ . Aus dem Anteil an TDS läßt sich ein  $R_i^{\text{TDS}}$  ermitteln. Damit erhält man das korrigierte  $R_i^{\text{korrr}}$ .

$$R_i^{\text{korrr}} = R_i^{\text{Mess}} - R_i^{\text{TDS}} = \frac{Q}{2\mu_{\text{Mess}}}$$

$\mu_{\text{Mess}}$  ist der gemessene Wert von  $\mu$ .

Also:

$$Q = 2\mu_{\text{Mess}}(R_i^{\text{Mess}} - R_i^{\text{TDS}})$$

Der Polarisationsfaktor  $f_p^2$  ist, wie in Kapitel 5 dargelegt wurde, in diesem Fall bekannt. Mit Hilfe von (5.3) läßt sich der Wert von  $F_{\text{NaCl}}$  bestimmen.

In der folgenden Tabelle sind folgende Werte zusammengestellt:  $b$ ,  $R_i^{\text{Mess}}$ ,  $R_i^{\text{TDS}}$ ,  $R_i^{\text{korrr}}$ ,  $\mu_{\text{Mess}}$ ,  $Q$ ,  $F_{\text{NaCl}}$  und  $\Delta F_{\text{NaCl}}$ .  $\Delta F_{\text{NaCl}}$  erhält man aus dem Fehler von  $R_i^{\text{korrr}}$ :

$$\frac{\Delta F_{\text{NaCl}}}{F_{\text{NaCl}}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta R_i^{\text{korrr}}}{R_i^{\text{korrr}}}$$

Zum Vergleich der eigenen Meßergebnisse mit denen anderer Autoren sind in der Abbildung 45 die verschiedenen Meßergebnisse zusammengestellt. Die verschiedenen Korrekturen und Methoden sollen kurz erläutert werden.

### 1. Schoknecht (1957)<sup>11</sup>

Die Meßwerte wurden nicht auf TDS korrigiert. Die Extinktionskorrektur wurde nach der Gleichung  $\mu = \mu_0 + gQ$ , wobei  $g=320$  war, durchgeführt.

| Reflex | $b(\text{\AA}^{-1})$ | $R^{\text{IMess}}$    | $R^{\text{ITDS}}(\%)$ | $R^{\text{IKorr}}$    | $\mu_{\text{Mess}}(\text{cm}^{-1})$ | $f_D^2$ | Q                      | $F_{\text{NaCl}}$ | $\Delta F_{\text{NaCl}}$ |
|--------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|---------|------------------------|-------------------|--------------------------|
| 111    | 0.308                | $4.275 \cdot 10^{-5}$ | 0                     | $4.275 \cdot 10^{-5}$ | 22.0                                | 0.977   | $1.87 \cdot 10^{-3}$   | 5.44              | 0.16                     |
| 200    | 0.352                | $4.935 \cdot 10^{-4}$ | 0.45                  | $4.913 \cdot 10^{-4}$ | 23.5                                | 0.969   | $2.30 \cdot 10^{-2}$   | 20.56             | 0.62                     |
| 222    | 0.615                | $1.695 \cdot 10^{-4}$ | 3.0                   | $1.644 \cdot 10^{-4}$ | 26.0                                | 0.940   | $8.53 \cdot 10^{-3}$   | 15.02             | 0.50                     |
| 400    | 0.710                | $1.116 \cdot 10^{-4}$ | 2.1                   | $1.093 \cdot 10^{-4}$ | 20.0                                | 0.883   | $4.38 \cdot 10^{-3}$   | 13.08             | 0.40                     |
| 331    | 0.775                | $3.818 \cdot 10^{-6}$ | 5.0                   | $3.425 \cdot 10^{-6}$ | 20.0                                | 0.863   | $1.45 \cdot 10^{-4}$   | 2.51              | 0.08                     |
| 333    | 0.923                | $3.378 \cdot 10^{-6}$ | 13.5                  | $2.923 \cdot 10^{-6}$ | 22.0                                | 0.812   | $1.29 \cdot 10^{-4}$   | $2.63_5$          | 0.08                     |
| 600    | 1.066                | $2.828 \cdot 10^{-5}$ | 9.0                   | $2.575 \cdot 10^{-6}$ | 17.0                                | 0.759   | $8.70 \cdot 10^{-4}$   | 7.56              | 0.23                     |
| 444    | 1.232                | $1.612 \cdot 10^{-5}$ | 9.2                   | $1.464 \cdot 10^{-5}$ | 17.0                                | 0.696   | $4.97 \cdot 10^{-4}$   | 6.30              | 0.19                     |
| 800    | 1.442                | $7.444 \cdot 10^{-6}$ | 11.7                  | $6.574 \cdot 10^{-6}$ | 17.0                                | 0.627   | $2.24 \cdot 10^{-4}$   | 4.69              | 0.14                     |
| 555    | 1.539                | $5.495 \cdot 10^{-7}$ | 15.0                  | $4.671 \cdot 10^{-7}$ | 16.95                               | 0.588   | $1.59 \cdot 10^{-5}$   | 1.33              | 0.04                     |
| 1000   | 1.778                | $1.954 \cdot 10^{-6}$ | 17.0                  | $1.622 \cdot 10^{-6}$ | 16.95                               | 0.528   | $5.50 \cdot 10^{-5}$   | 2.69              | 0.08                     |
| 665    | 1.846                | $1.331 \cdot 10^{-6}$ | 17.5                  | $1.098 \cdot 10^{-6}$ | 16.95                               | 0.517   | $3.75 \cdot 10^{-5}$   | 2.25              | 0.07                     |
| 1200   | 2.133                | $4.766 \cdot 10^{-7}$ | 18.0                  | $3.908 \cdot 10^{-7}$ | 16.95                               | 0.516   | $1.26 \cdot 10^{-5}$   | $1.34_5$          | 0.04                     |
| 777    | 2.153                | $3.239 \cdot 10^{-8}$ | 18.0                  | $2.656 \cdot 10^{-8}$ | 16.95                               | 0.519   | $9.02 \cdot 10^{-7}$   | 0.351             | 0.01                     |
| 998    | 2.460                | $1.156 \cdot 10^{-7}$ | 18.0                  | $0.948 \cdot 10^{-7}$ | 16.95                               | 0.639   | $3.20_5 \cdot 10^{-6}$ | 0.551             | 0.016                    |
| 1400   | 2.490                | $1.609 \cdot 10^{-7}$ | 18.0                  | $1.319 \cdot 10^{-7}$ | 16.95                               | 0.655   | $4.50 \cdot 10^{-6}$   | 0.636             | 0.019                    |

Tab.: 5

## 2. Linkoaho (1968)<sup>12</sup>

Die Messung wurde an Pulverproben durchgeführt, wobei später eine TDS - Korrektur nach Suortti<sup>27</sup> gemacht wurde.

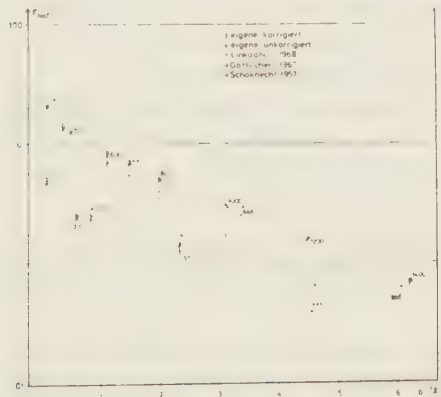


Abb.: 45  $F_{NaCl}$  . Meßergebnisse verschiedener Autoren.

## 3. Göttinger (1967)<sup>13</sup>

Messung an Einkristallen in Durchstrahlung. Die Extinktionskorrektur wurde durch Messung der Intensität als Funktion der Dicke des Kristalls berechnet. Die Dicke des Kristalls wurde durch Abschleifen variiert. Eine TDS-Korrektur wurde durch Messung der "rocking-curve" gemacht. (vergl. Göttinger<sup>13</sup>).

### 4. Eigene Messung.

a) Keine TDS - Korrektur und  $\mu = \mu_0 + gQ$  ( $g = 320$ ).

b) Korrektur in der beschriebenen Weise.

Die Diskussion der verschiedenen Meßergebnisse zeigt, daß für kleine  $b$  - Werte die Übereinstimmung innerhalb

der Fehlergrenzen gut ist. Für große Werte von  $b$  werden die Abweichungen zum Teil erheblich. Das ist auf die verschiedenen TDS - Korrekturen zurückzuführen. Für den Autor 2 ( Linkoaho<sup>12</sup>) muß allerdings die Möglichkeit bestehen, daß durch die schwierige Untergrundkorrektur bei Pulvermessungen, speziell bei hoher Reflexordnung, mit erheblichen Fehlern zu rechnen ist, die sich dann so bemerkbar machen, daß sie zu zu kleinen Werten von  $F$  führen. Stellt man das in Rechnung, so können die Übereinstimmungen mit den eigenen Messungen als befriedigend bezeichnet werden. Die noch größeren Abweichungen bei Autor 3 (Göttlicher<sup>13</sup>) können allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Mit den gemessenen Werten von  $F$  wurde nach Hosemann<sup>4</sup> und Schoknecht eine Gaussanalyse gemacht.

$$F^{Cl^-} = \sum_i A_i e^{-(\bar{\alpha}_i \cdot b)^2}$$

$$F^{Na^+} = \sum_i B_i e^{-(\bar{\beta}_i \cdot b)^2}$$

In den folgenden drei Zeichnungen sind die Ergebnisse der Gaussanalyse dargestellt. Es wurden die Ergebnisse von Schoknecht<sup>11</sup> (Abb.:46 ), die korrigierten und die unkorrigierten Werte der eigenen Messung gezeichnet. In der folgenden Tabelle 6 sind die verschiedenen Parameter der Gausssummanden eingetragen.

Bei den korrigierten Werten von  $F$  kommt man jeweils mit zwei Gausssummanden aus, während Schoknecht für  $Cl^-$  noch einen dritten Summanden hinzunehmen mußte. Dieser hat allerdings (  $i = 2$  ) eine sehr kleine Amplitude.

Mit Hilfe von Beziehung (5,7) wurde dann die Elektronendichteverteilung in der Ebene ( $xy0$ ) berechnet. Die Abbildung 49 zeigt diese Verteilung, wobei die Fehlerbalken aus den Fehlern der Gaussparameter berechnet wurden.

In der Abbildung 50 ist die Elektronendichte längs der Achse ( $x00$ ) gezeichnet, wobei das Chlor - Ion an der Stelle  $100x/a = 0$  liegt.

Nach Hosemann-Bagchi<sup>14</sup> lassen sich daraus der Ionencharak-

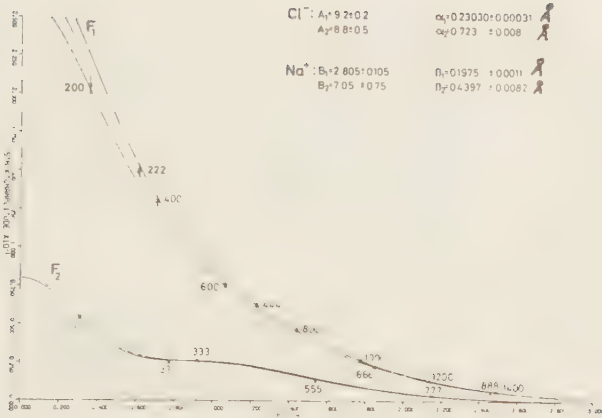


Abb.: 46  $F_1$  und  $F_2$ . Eigene Messung:  $\mu$  gemessen, TDS-Korrektur. (NaCl).  $\alpha, \beta$  in Å.

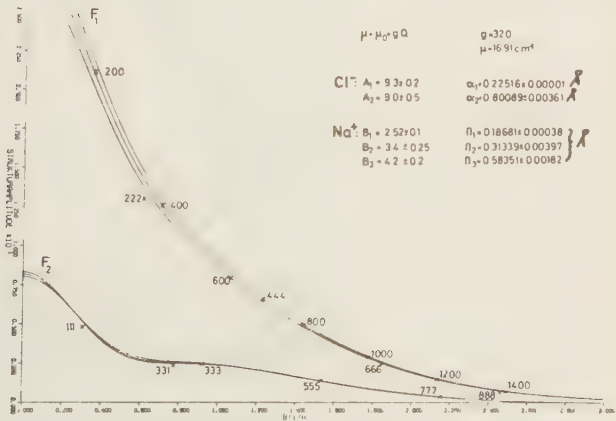


Abb.: 47  $F_1$  und  $F_2$ . Eigene Messung:  $\mu = \mu_0 + gQ$ .  $g = 320$ ,  $\mu_0 = 16.95 \text{ cm}^{-1}$ , keine TDS-Korrektur. (NaCl).  $\alpha, \beta$  in Å



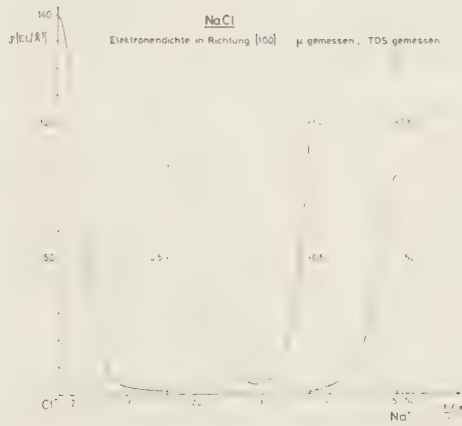


Abb.: 50    Elektronendichte im NaCl längs der Achse x00.

1. korrigiert.

|               | i | $A_i$ | $\pm \Delta A_i$ | $\alpha_i [\text{\AA}]$ | $\pm \Delta \alpha_i [\text{\AA}]$ |
|---------------|---|-------|------------------|-------------------------|------------------------------------|
| $\text{Cl}^-$ | 1 | 9.2   | 0.2              | 0.2303                  | 0.0003                             |
|               | 2 | 8.8   | 0.5              | 0.7228                  | 0.0076                             |
| $\text{Na}^+$ | 1 | 2.81  | 0.11             | 0.1975                  | 0.0011                             |
|               | 2 | 7.05  | 0.75             | 0.4397                  | 0.0082                             |

2. unkorrigiert.

|               | i | $A_i$ | $\pm \Delta A_i$ | $\alpha_i [\text{\AA}]$ | $\pm \Delta \alpha_i [\text{\AA}]$ |
|---------------|---|-------|------------------|-------------------------|------------------------------------|
| $\text{Cl}^-$ | 1 | 9.3   | 0.2              | 0.2252                  | 0.0001                             |
|               | 2 | 9.0   | 0.5              | 0.8009                  | 0.0036                             |
| $\text{Na}^+$ | 1 | 2.52  | 0.1              | 0.1868                  | 0.0004                             |
|               | 2 | 3.40  | 0.25             | 0.3134                  | 0.0040                             |
|               | 3 | 4.2   | 0.2              | 0.5835                  | 0.0018                             |

3. Schoknecht.<sup>11</sup>

|               | i | $A_i$ | $\pm \Delta A_i$ | $\alpha_i [\text{\AA}]$ | $\pm \Delta \alpha_i [\text{\AA}]$ |
|---------------|---|-------|------------------|-------------------------|------------------------------------|
| $\text{Cl}^-$ | 1 | 8.70  | 0.37             | 0.214                   | 0.007                              |
|               | 2 | 0.90  | 0.52             | 0.29                    | 0.12                               |
|               | 3 | 8.40  | 1.00             | 0.845                   | 0.08                               |
| $\text{Na}^+$ | 1 | 4.10  | 0.18             | 0.221                   | 0.007                              |
|               | 2 | 5.90  | 0.55             | 0.480                   | 0.027                              |

Tabelle 6 . Gaussparameter der Strukturfaktoren von NaCl. Die  $\Delta$ -Werte beziehen sich nur auf die in Abb.46-48 gezeichneten Kurven. Als Meßfehler kann nur die Summe betrachtet werden.

ter und die Ionenradien ermitteln.

Die Projektion der Elektronendichte des Atoms i auf die Achse (x00) ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\sum_{s=1}^{s_i} \frac{A_{is}}{\sqrt{\pi} \alpha_{is}} e^{-(\pi/\alpha_{is})^2}$$

Jetzt betrachtet man auf dieser Achse einen Stützpunkt

$\xi_{is} = r_1/\alpha_{is}$ , der dem Ionenradius des Atoms  $i$  entsprechen soll ( $r_1$  = Ionenradius des Atoms  $i$ ). Das kann z.B. das Minimum in der Elektronendichte längs (x00) sein (vergl. Abb.: 50). Dann erhält man die Zahl der Elektronen auf der dem Atom  $i$  abgewandten Seite durch den Ausdruck:

$$N_1 = \sum_{s=1}^{s_i} A_{is} \left( \frac{1}{2} - \varphi(\xi_{is}) \right);$$

mit:  $\xi_{is} = r_1/\alpha_{is}$ .

Hierbei ist  $\varphi$  das Fehlerintegral

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-z^2} dz$$

Die Zahl der Überlappungselektronen, die weder zum Atom  $i$  noch zum Atom  $k$  gehören, ergibt sich zu:

$$N_{ik} = \sum_s A_{is} \left( \frac{1}{2} - \varphi(\xi_{is}) \right) + B_{ks} \left( \frac{1}{2} - \varphi(\xi_{ks}) \right)$$

$$N_{ik} = N_i + N_k \quad \text{und} \quad r_1 + r_k = a/2.$$

Zur Bestimmung des Ionenradius gibt es verschiedene Möglichkeiten. Wir wollen die bei Hosemann - Bagchi<sup>13</sup> diskutierten mit dem Goldschmidt'schen Ionenradius vergleichen.

1. Goldschmidt:

$$r_{Cl} = 1.70 \text{ \AA}$$

$$r_{Na} = 1.11 \text{ \AA}$$

2. Stützpunkt sei die Stelle, an der die Elektronendichteverteilung längs (x00) ein Minimum besitzt:

$$r_{Cl} = 1.647 \text{ \AA}$$

$$r_{Na} = 1.173 \text{ \AA}$$

$$\rho_{NaCl}^{Min} = 3.54 \cdot 10^{-2} \text{ El/\AA}^3$$

3. Stützpunkt sei die Stelle, wo:  $\zeta_{iS_i} = \zeta_{KS_K}$

$$r_{Cl} = 1.753 \text{ \AA}$$

$$r_{Na} = 1.067 \text{ \AA}$$

4. Stützpunkt sei die Stelle, wo:  $A_{iS_i}(\frac{1}{2} - \varphi(\zeta_{iS_i})) = B_{KS_K}(\frac{1}{2} - \varphi(\zeta_{KS_K}))$

$$r_{Cl} = 1.765 \text{ \AA}$$

$$r_{Na} = 1.055 \text{ \AA}$$

Die obigen Angaben beziehen sich auf die eigenen korrigierten Messungen. Daraus wurde  $N_{ik}$ ,  $N_i$  und  $N_k$  berechnet. In der folgenden Tabelle 7 sind diese Ergebnisse zusammen mit den unkorrigierten und den Werten von Scho-knecht eingetragen.

Aus dem Vergleich der Daten von Tabelle 7 ergibt sich, daß die Zahl der Überlappungselektronen um etwa den Faktor 4 bei den korrigierten Werten gegenüber den unkorrigierten abgenommen hat. Der Ionencharakter kommt also noch stärker zum Ausdruck. Die berechneten Ionenradien stimmen recht gut mit den Goldschmidt'schen Ionenradien überein.

Wie man aus der Abb.: 47 ersieht, liegen nicht alle Meßpunkte innerhalb der Fehlergrenzen auf den über eine Gaussanalyse erhaltenen Kurven. Für diese Abweichungen wurde nach Hosemann und Bagchi<sup>19</sup> eine Restfouriertransformation durchgeführt.

$$\Delta \rho = \frac{1}{V_r} \sum_h \Delta f(b_H) e^{2\pi i(\tilde{b}_H \vec{x})}$$

Berücksichtigt wurden die Reflexe 331 und 888.

$$\Delta F_{331} = -0.133$$

$$\Delta F_{888} = -0.115$$

Das Ergebnis dieser Restfouriertransformation ist in Abb.: 51 dargestellt. Die Abweichungen liegen in der Größenordnung von einigen  $10^{-2} \text{ El/\AA}^3$ . Diese Abweichung liegt aber weit innerhalb der sonstigen Meßfehler (vergl. Abb.: 49 Elektronendichte).



Die Anpassung der Meßwerte durch die angegebenen Gauss-funktionen ist also innerhalb der Fehlergrenzen als gut anzusehen.

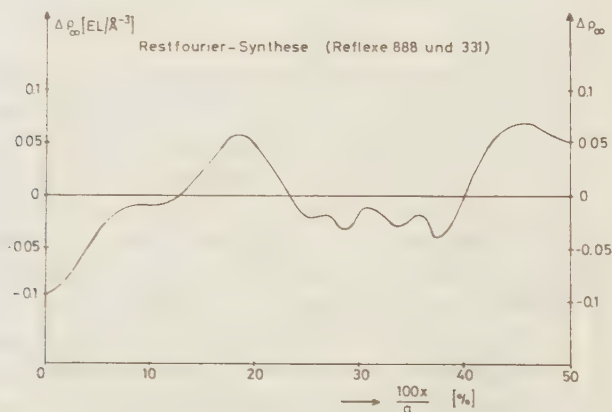


Abb.: 51 Restfouriertransformation der Reflexe 331 und 888 von NaCl.

In Abb.: 52 ist die Atomverteilungskurve  $4\pi x^2 \rho$  für  $Cl^-$  und  $Na^+$  mit den ermittelten Meßfehlern aufgetragen. Zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretisch errechneten Atomformfaktoren, soll die folgende Untersuchung durchgeführt werden.

$$P^{Mess} = e^{-B/4 b^2} P^{theoret.}$$

B ist der schon vorher erörterte Debye-Faktor. Zum Vergleich wurden die nach Hartree-Fock von Cromer<sup>24</sup> und Mann berechneten Atomformfaktoren herangezogen. Damit erhält man für B:

$$B = -\frac{4}{b^2} \ln(P^{mess}/P^{theoret.}) \quad (6.1)$$

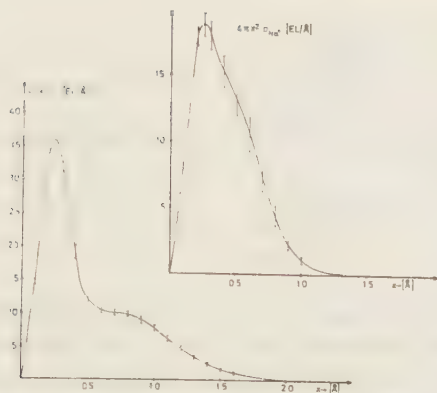
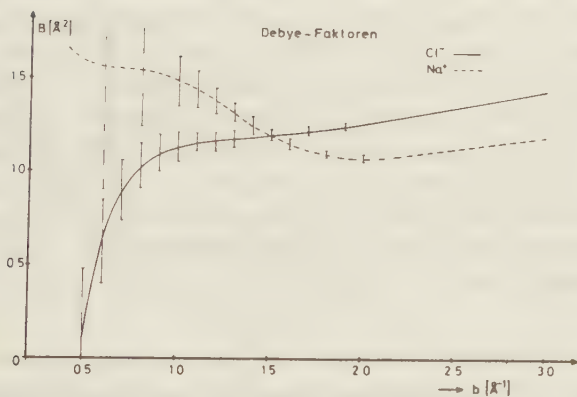


Abb.: 52 Atomverteilungskurven für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$ .



bb.: 53 Der Debye-Faktor durch Vergleich mit theoretischen Struktur-faktoren für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$ .

Die Meßfehler gehen in die errechneten Werte von B in folgender Weise ein:

$$\Delta B = \frac{4}{b^2} \frac{\Delta F^{\text{Mess}}}{F^{\text{Mess}}} \quad (6.2a)$$

Mit  $F^{\text{mess}} = \sum_i A_i e^{-(\pi \alpha_i b)^2}$  erhält man:

$$\Delta F = \sum_i A_i e^{-(\pi \alpha_i b)^2} \left\{ \frac{\Delta A_i}{A_i} - 2(\pi \alpha_i b)^2 \frac{\Delta \alpha_i}{\alpha_i} \right\} \quad (6.2b)$$

Der mittels (6.1) errechnete Wert von B ist mit den entsprechenden Fehlerbalken nach (6.2a) in der Abb.: 53 als Funktion von b aufgetragen. Zunächst erkennt man, daß die Fehler für kleine Werte von b extrem groß werden. Das ergibt sich schon aus der Beziehung (6.2a). Für größere Werte von b liefert zwar (6.2a) sehr kleine Meßfehler. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß besonders für hohe Reflexordnungen noch größere systematische Fehler enthalten sein können (höhere Ordnungen von TDS, Schwierigkeiten bei der richtigen Untergrundkorrektur), die sich, da die Werte von F dort sehr klein sind, stark bemerkbar machen. Zur Bestimmung des Debye-Faktors wird man nur den Bereich von etwa  $0.8 \leq b \leq 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  heranziehen. Dieser Bereich ist dadurch bevorzugt, daß dort die TDS-Korrektur noch klein ist und höhere Ordnungen also vernachlässigbar sind. Zum Anderen ist dort das Verhältnis Untergrund zu Reflex so klein, daß eine gute Untergrundkorrektur durchgeführt werden kann. Als Ergebnis dieses Bereiches erhält man:

$$\begin{aligned} B^{\text{Na}^+} &= 1.5 \pm 0.1 \text{ \AA}^2 \\ B^{\text{Cl}^-} &= 1.1 \pm 0.1 \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

Der mit der Atommasse der Atome Cl und Na gewichtete Mittelwert  $\bar{B}$  ergibt sich zu:

$$\bar{B} = 1.3 \pm 0.2 \text{ \AA}^2$$

Der Debye-Faktor soll mit den Ergebnissen anderer Autoren

verglichen werden. In der Tabelle 8 sind diese zusammengestellt:

| $B^{Cl^-}(\text{\AA}^2)$ | $B^{Na^+}(\text{\AA}^2)$ | $\bar{B}(\text{\AA}^2)$ | Autor                                           |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|
| $1.1 \pm 0.1$            | $1.5 \pm 0.1$            | $1.3 \pm 0.2$           | vorliegende Messung                             |
|                          |                          | 1.3                     | vorliegende Rechnung                            |
| 1.12                     | 1.25                     | 1.1                     | Renninger <sup>9</sup> (1952)                   |
| 1.49                     | 1.81                     | 1.62                    | Linkoaho <sup>42</sup> (1968)                   |
| 1.61                     | 1.89                     | 1.72                    | Göttlicher <sup>43</sup> (1967)                 |
| 1.60                     | 1.65                     | 1.62                    | Buyers und Smith (1964) <sup>25</sup> berechnet |
|                          |                          | 1.39                    | Int.Tables <sup>48</sup>                        |

Tabelle 8 : Debye-Faktoren verschiedener Autoren.

Aus dieser Tabelle erkennt man, daß zumindest die Werte von  $\bar{B}$  innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, wenn man für alle Autoren einen Fehler von  $\pm 0.2 \text{\AA}^2$  annimmt. Auffallend ist auch die Übereinstimmung der in der hier beschriebenen theoretischen Berechnung erhaltenen Werte von  $\bar{B}$  mit den gemessenen Werten. Eine gewisse Willkür liegt wohl auch bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse darin, welche theoretischen Atomformfaktoren man verwendet. Inwieweit diese unterschiedliche Wahl die Ergebnisse hier beeinflussen, konnte nicht untersucht werden.

Abschließend wurde mit den theoretischen Atomformfaktoren nach Cromer<sup>24</sup> und Mann eine Gaussanalyse gemacht. Diese Werte beziehen sich auf die absolute Temperatur  $T=0$ . Zum Vergleich mit den eigenen Messungen wurden diese Werte schließlich mit den oben experimentell bestimmten Debye-Faktoren auf Zimmertemperatur umgerechnet. Die Ergebnisse der Gaussanalyse für die eigenen Messungen sind den Ergebnissen von Cromer und Mann in der Tabelle 9

| Exp.          |   |               |                         | Theoretisch |                         |       |                         |
|---------------|---|---------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------|-------------------------|
| T=293         |   |               |                         | T=0         |                         | T=293 |                         |
|               | 1 | $A_1$         | $\alpha_i [\text{\AA}]$ | $A_1$       | $\alpha_i [\text{\AA}]$ | $A_1$ | $\alpha_i [\text{\AA}]$ |
| $\text{Cl}^-$ | 1 | $9.2 \pm 0.2$ | 0.230                   | 6.75        | 0.118                   | 8.80  | 0.218                   |
|               | 2 |               |                         | 2.80        | 0.262                   |       |                         |
|               | 3 | $8.8 \pm 0.5$ | 0.723                   | 5.60        | 0.676                   | 8.90  | 0.760                   |
|               | 4 |               |                         | 2.98        | 1.255                   |       |                         |
| $\text{Na}^+$ | 1 | $2.8 \pm 0.1$ | 0.198                   | 2.38        | 0.088                   | 2.55  | 0.218                   |
|               | 2 | $7.1 \pm 0.8$ | 0.440                   | 6.60        | 0.340                   | 7.50  | 0.413                   |
|               | 3 |               |                         | 0.99        | 0.598                   |       |                         |

Tabelle 9: Gaussparameter für experimentelle und theoretische Ergebnisse.

für  $T = 0$  und  $T = 293^\circ\text{K}$  gegenübergestellt. Für  $T = 0$  treten zusätzliche Summanden auf, die bei Zimmertemperatur sowohl für die theoretischen als auch für die experimentellen Strukturfaktoren verschwinden. Beim  $\text{Cl}^-$  fallen die beiden ersten und die beiden letzten und beim  $\text{Na}^+$  die beiden letzten zusammen. Das hängt damit zusammen, daß bei hohen Temperaturen diese Glieder nicht mehr auflösbar sind. Vergleicht man die theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen, so stellt man fest, daß die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut ist. Zur besseren Übersicht sind die theoretischen und experimentellen Strukturfaktoren für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$  in den Abb. 54 und 55 als Funktionen von  $b$  gezeichnet. Auch hier erkennt man eine sehr gute Übereinstimmung.

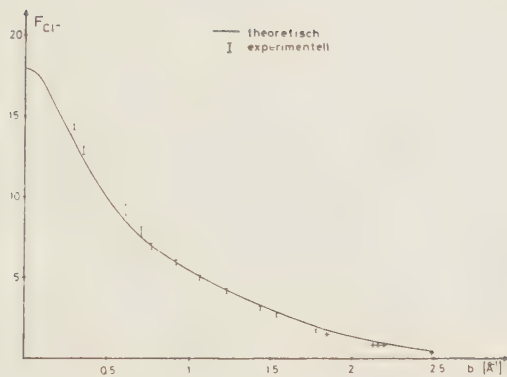


Abb.: 54. Experimentelle und theoretische Struktur-  
faktoren für  $Cl^-$  bei 293 Grad- K.

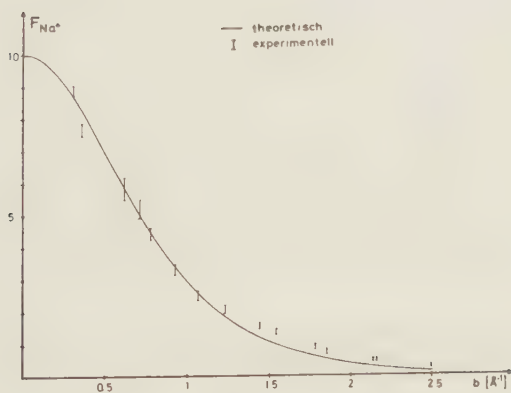


Abb.: 55. Experimentelle und theoretische Struktur-  
faktoren für  $Na^+$  bei 293 Grad- K.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Verfahren (Bradaczek, Hosemann<sup>3</sup> und Hosemann,<sup>4</sup> Schoknecht) kombiniert, die es ermöglichen, die absolute gestreute Röntgenintensität von NaCl neu zu messen, wobei systematische Fehler in der Bestimmung des Sekundärextinktionskoeffizienten und des Anteils an thermisch-diffuser Streuung ( Näherung für Einphononstreuung) zur gesamten Streuintensität eliminiert werden konnten. In der Methode von Bradaczek und Hosemann (Reflexprofilsynthese) sind einige Näherungen enthalten. So wird dort der Einfluß der Anisotropie des Kristallgitters und die Divergenz des Primärstrahles nicht berücksichtigt. Im Kapitel 1 der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Anisotropie untersucht. Für NaCl und LiF zeigte es sich beim hier verwendeten Meßverfahren, daß durch zweifache Integration über das reziproke Gitter die Anisotropie vernachlässigbar ist. Es wurden drei Modelle ( ein anisotropes und zwei isotrope ) auf das Drehkristallverfahren angewandt. Mit diesen drei Verfahren konnten Korrekturformeln hergeleitet werden, die es erlauben, den Anteil an TDS in Einphononennäherung zur gesamten Streuintensität aus den elastischen Konstanten zu berechnen. Dieses Verfahren kann auch auf andere experimentelle Methoden (z.B. Pulveraufnahmen) angewandt werden, wenn man einige geringfügige Veränderungen anbringt. Darauf wurde allerdings in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Weiterhin wurde gezeigt, wie mit der Profilsynthese nach Bradaczek<sup>4</sup> und Hosemann bei Kenntnis des Profils der TDS ihr Anteil experimentell bestimmt werden kann. Bei dieser Profilsynthese erhält man zusätzlich den wahren Absorptionskoeffizienten, die mittlere Kristallitgröße und die Polydispersität der Kristallitgrößenverteilung.

Der Einfluß der Divergenz des Primärstrahles wurde durch Korrektur des Primärstrahles eliminiert.

Die Kristallitgrößenverteilung muß bei der Bestimmung des Anteils an TDS berücksichtigt werden, da sonst die

Ergebnisse verfälscht werden. Diese Verfälschung wirkt sich i.A. so aus, daß der Anteil an TDS bei falscher Berücksichtigung der Kristallitgrößenverteilung in Extremfällen ( keine Berücksichtigung ) bis zum Faktor 3 größer werden kann.

Die theoretische Berechnung des Anteils an TDS ist besonders bei hoher Reflexordnung ( z.B. bei NaCl vom Reflex 1000 an ) notwendig, da bei diesen Reflexen eine Profilsynthese mit der erforderlichen Meßgenauigkeit nicht mehr durchgeführt werden kann. Dazu ist die Kenntnis der mittleren Kristallitgröße KG und der Polydispersität notwendig. Diese beiden Größen können aus den niedrigen Reflexordnungen bestimmt werden. Der Vergleich von theoretischen und experimentellen Ergebnissen ergab gute Übereinstimmung bei NaCl.

Weiterhin zeigte sich, daß die Kristallitgröße an der Oberfläche größer war als im Inneren des Kristalls. Im Bereich 0 bis 0.13 mm nahm die Kristallitgröße ab und blieb dann konstant ( von 2100 bis 900 Å ). Die Polydispersität veränderte sich nicht . Sie blieb bei einem Wert von 70%.

Der Einfluß der Güte des Kristalls (Mosaikblockverteilung und -verschwenkung) auf den Absorptionskoeffizienten wurde untersucht. Dabei stellte es sich heraus, daß beide Effekte und zusätzlich die Divergenz des Primärstrahls diesen stark beeinflussen (speziell für niedrige Reflexordnung). Es wurde gezeigt, daß zur Absorptionskorrektur für die unteren Reflexordnungen (bis zum 400-Reflex) der Absorptionskoeffizient  $\mu$  für jeden Reflex ohne eine weitere Bearbeitung der Kristalloberfläche gemessen werden muß. Dazu bietet sich als bisher einzige Methode die Profilsynthese an.

Untersuchungen über Mehrfachbeugung wurden angestellt. Es ergab sich, daß bei genügend dicken Kristallen (das lag in den hier untersuchten Fällen von LiF und NaCl vor) lediglich der Absorptionskoeffizient etwas kleiner wird. Die Profilsynthese wurde an 8 NaCl- und 3 LiF- Reflexen durchgeführt. Die anderen NaCl- Reflexe, die zur Be-

stimmung der Elektronendichte gemessen wurden, wurden durch Extrapolation des Anteils an TDS korrigiert. Die zweite Methode nach Hosemann und Schoknecht wurde zur Bestimmung der absoluten Intensität und der Elektronendichte in NaCl herangezogen. Die Intensität wurde auf besser als 1% gemessen. Durch Kombination der Profilsynthese mit der Intensitätsmessung wurden die Werte von  $R_i$  auf TDS und den Absorptionskoeffizienten korrigiert. Daraus ergaben sich die Strukturfaktoren. Da der Absorptionskoeffizient mit einem Fehler von ca. 5% behaftet war, betrugen die Fehler bei den Strukturfaktoren  $F$  etwa 3%. Zur Eliminierung von Abbrucheffekten wurden die Werte von  $F$  als Summe von Gaussfunktionen dargestellt - ein Verfahren, das von Hosemann entwickelt wurde. Aus den Elektronendichten wurden schließlich die Zahl der Überlappungselektronen und die Ionenradien für  $Cl^-$  und  $Na^+$  bestimmt. Es ergaben sich nur kleine Abweichungen gegenüber den Goldschmidt'schen Ionenradien, die folgende Größe haben:

$$r_{Cl^-} = 1.70 \text{ \AA} \quad r_{Na^+} = 1.11 \text{ \AA}$$

Durch Vergleich mit den nach dem Hartree-Fock-Modell von Cromer<sup>24</sup> und Mann berechneten Strukturfaktoren wurden die Debye-Faktoren errechnet. Eine im Teil 1 angegebene Methode ermöglicht es, den Debye-Faktor  $\bar{B}$  aus den elastischen Konstanten zu berechnen. Es wurde gezeigt, daß die Relation

$$\sum \frac{\cos^2 \phi}{\rho v_j^2} \approx 3 \frac{1}{\rho v_0^2}$$

nicht exakt ist. Eine bessere Näherung wurde berechnet:

$$\sum \frac{\cos^2 \phi}{\rho v_j^2} \approx \frac{3}{P} \frac{1}{\rho v_0^2}$$

mit:  $P = 2.2$  für NaCl

und  $P = 3.2$  für LiF.

Die so erhaltenen Debye-Faktoren ergaben sich zu:

$$\begin{array}{l} \text{NaCl : } \bar{B}^{\text{exp}} = 1.3 \pm 0.2 \text{ \AA}^2 \\ \bar{B}^{\text{the}} = 1.3 \text{ \AA}^2 \end{array}$$

In der vorliegenden Arbeit konnten die Strukturfaktoren von NaCl auf  $\pm 3\%$  genau gemessen werden. Diese Ergebnisse sind frei von vielen sonst vorhandenen systematischen Fehlern:

1. Absorptionskorrektur
2. TDS - Korrektur
3. Polarisationsfaktor
4. Kristallitgrößenverteilung ( Einfluß auf TDS-Korrektur)
5. Divergenz des Primärstrahles.

Da diese Korrekturen die Meßgenauigkeit auf bis zu 20% verschlechtern, ist das hier beschriebene Verfahren als eine Verbesserung der bisher erhaltenen Meßergebnisse anzusehen, zumal die untersuchte Probe durch Schleifen nicht zerstört wurde, und die Ergebnisse außerdem unabhängig von der speziellen Bearbeitung der Probe sind. Eine Erhöhung der Meßgenauigkeit auf etwa 1% in den Strukturfaktoren ist möglich, wenn man bei der Profilmessung zur Registrierung den Film durch ein Zählrohr ersetzt. Die Untersuchung an Einkristallen ist durch die genauere Untergrundkorrektur bei hoher Reflexordnung der an Pulverpräparaten vorzuziehen, wenn man durch Profilsynthese den Sekundärextinktionskoeffizienten eliminiert. Jedoch wird auch bei Einkristallen die Untergrundkorrektur zur Erzielung einer hohen Meßgenauigkeit problematisch. Dieser systematische Fehler konnte in dieser Arbeit noch nicht diskutiert werden.

Literaturverzeichnis

- 17 Annaka, S.  
(1962) J. of the Phys. Soc. of Japan, Vol.17, No.5
- 15 Born, M. und Huang, K.  
(1954) Oxford Univ. Press, London und New York,  
"Dynamical Theory of Crystal Lattices".
- 2 Bradaczek, H.  
(1966) Dissertation, FU Berlin.
- 3 Bradaczek, H. und Hosemann, R.  
(1968) Acta Cryst. A 24, 568
- 5,6 Bragg, W.,L., James, R.,W. und Bosanquet, C.,H.  
(1921) Phil. Mag. 41,309  
(1921) Phil. Mag. 42,1  
(1922) Phil. Mag. 44,433
- 8 Brill, R., Grimm, H., Hermann, C. und Peters, C.  
(1939) Ann. Phys. Lpz. 34, 393.
- 25 Buyers, W.,J.,L. und Smith, T.  
(1964) J. Chem. Solids 25, 483  
(1966) Phys. Rev. 150, 708.
- 24 Cromer, D.,T. und Mann, J.,B.  
(1968) Acta Cryst. A 24, 321.
- 22 Czervinka, L. und Fingerland, A.  
(1964) Acta Cryst. 17, 508.
- 13 Götlicher, S.  
(1968) Acta Cryst. B 24, 122.
- 20 Guinier, A.  
(1939) Thesis Ger. A Nr. 1854 und 2721 (Paris).

- 19 Hosemann, R. und Bagchi, S.,N.  
(1962) North-Holland Publishing Company, Amsterdam,  
"Direct Analysis of Diffraction by Matter".
- 4 Hosemann, R. und Schoknecht, G.  
(1957) Z. Naturforschg., 12a, 932.
- 18 Int. Tables for X-ray Crystallography,  
(1962), Birmingham: Kynoch Press.
- 21 James, R.,W.  
(1962) G. Bell and Sons LTD., London, The Crystalline  
State, Vol. II  
" The Optical Principles of the Diffraction of  
X-rays".
- 1 Jennings, L.,D.  
(1969) Acta Cryst. A25, 217.
- 12 Linkoaho, M.  
(1968) Ann. Acad. Sc. Fennicae,  
Ser. A, VI Phys. 284 (Helsinki).
- 14 Maradudin, A.,A., Montroll, E.,W. und Weiss, G.,H.  
(1963) Academic Press, New York und London, Solid  
State Physics, Suppl. 3,  
"Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation".
- 7 Renninger, M.  
(1934) Z. Kristallogr. 89, 344.
- 9 Renninger, M.  
(1952) Acta Cryst. 5, 711.
- 11 Schoknecht, G.  
(1957) Z. Naturforschg. , 12a, 983-996.
- 27 Suortti, P.  
(1967) Ann. Acad. Sc. Fennicae  
Ser. A, VI Phys., 240 (Helsinki).

- 23 Urban, J.  
(1966) Diplomarbeit, FU Berlin.
- 10 Witte, H. und Wölfl, E.  
(1955) Z. Phys. Chem. N.F. 3, 296.
- 16 Wooster, W.,A.  
(1962) Clarendon Press, Oxford,  
"Diffuse X-ray reflections from Crystals".
- 26 Zdhanov, G.,S.  
(1965) Oliver and Boyd, Edinburgh und London,  
"Crystal Physics".

Die vorliegende Arbeit entstand im Fritz - Haber -  
Institut der Max - Planck - Gesellschaft in Berlin -  
Dahlem in der Abteilung von Herrn Prof. Hosemann.

Herrn Prof. Hosemann danke ich besonders für viele  
Anregungen und kritische Diskussionen.

Herrn Prof. Stein möchte ich für das Interesse, das  
er dieser Arbeit entgegengebracht hat, danken.

Die Max - Planck - Gesellschaft hat meine Arbeit appa-  
rativ und finanziell in dankenswerter Weise unter-  
stützt.

Für die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen in dieser  
Arbeit danke ich Frl. von Dölln.



## Lebenslauf

Am 17. April 1940 wurde ich in Berlin geboren. Mit der Schule begann ich im Sommer 1946 an der 14. Grundschule in Berlin-Lichterfelde. Am 25. Februar 1959 bestand ich an der Hermann-Ehlers-Schule zu Berlin-Steglitz das Abitur. Nach einem Praktikum der Fachrichtung Physik vom April bis August 1959 bei der AEG in Berlin begann ich im WS 1959/60 mit dem Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Das Vordiplom bestand ich dort am 26. November 1962. Im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem begann ich in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann im August 1964 mit meiner Diplomarbeit. Die Diplomprüfung bestand ich am 16.2.1967 an der Freien Universität Berlin. Danach begann ich mit meiner Doktorarbeit, die ich ebenfalls am Fritz-Haber-Institut in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann durchführte. Ich bin verheiratet und habe drei Kinder.

Meine akademischen Lehrer waren:

Experimentalphysik: Herr Prof. Dr. Lassen, Herr Prof. Dr. Honerjäger, Herr Prof. Dr. Lindenberger und Herr Prof. Dr. Hosemann.

Theoretische Physik: Herr Prof. Dr. Grawert, Herr Prof. Dr. Theis, Herr Prof. Dr. Penzlin und Herr Prof. Dr. Päsler.

Mathematik: Herr Prof. Dr. Dinghas, Herr Prof. Dr. Grote-meyer und Herr Prof. Dr. Ringel.

Chemie: Herr Prof. Dr. Jahr, Herr Prof. Dr. Schenk und Herr Prof. Dr. Lautsch.

Kristallographie: Herr Prof. Dr. K. Plieth.





